

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR D'ÉTAT

PAR

M. WILMET

Ancien Élève de l'École Polytechnique, Capitaine d'Artillerie

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE ET A L'ANALYSE DES MÉLANGES GAZEUX.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

22 MARS

Soutenues le 22 mars 1929 devant la Commission d'examen.

MM. G. URBAIN..... *Président.*

FABRY }
GUICHARD } *Examineurs.*

IMPRIMERIE
DE L'ATELIER DE CONSTRUCTION DE PUTEAUX

1929

ERRATA

Page 24, ligne 9. — *Au lieu de « gr », lire : « mgr ».*

Page 30, ligne 11. — *Au lieu de « puis on agite », lire : « on agite ».*

Page 51, ligne 21. — *Au lieu de « phosphore », lire : « phosphure ».*

Page 106, ligne 19. — *Au lieu de « 2OH^2 », lire : « 3OH^3 ».*

Page 106, dernière ligne. — *Au lieu de « $\text{PSeO}^2\text{H}^3 + 3\text{Se}$ », lire :
« $\text{PSeO}^2\text{H}^3 + 3\text{Se} + 2\text{PO}^3\text{H}^3$ ».*

Page 110, ligne 17. — *Au lieu de « agitée », lire : « le mélange est agité ».*

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR D'ÉTAT

PAR

M. WILMET

Ancien Élève de l'École Polytechnique, Capitaine d'Artillerie

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE ET A L'ANALYSE DES MÉLANGES GAZEUX.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

22 MARS

Soutenues le 22 mars 1929 devant la Commission d'examen.

MM. G. URBAIN..... *Président.*

FABRY.....

GUICHARD.....

} *Examineurs.*

IMPRIMERIE

DE L'ATELIER DE CONSTRUCTION DE PUTEAUX

1929

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen C. MAURAIN, *Professeur*, Physique du globe.

Doyens honoraires P. APPELL, M. MOLLIARD.

<i>Profess. honoraires</i>	{	V. BOUSSINESQ.	A. FERNBACH.
		A. JOANNIS.	A. LEDUC.
		H. LE CHATELIER.	R. DONGIER.
		H. LEBESGUE.	E. HEROUARD.

<i>Professeurs</i>	{	Emile PICARD	Analyse supérieure et algèbre supérieure.
		G. KUENIGS	Mécanique physique et expérimentale.
		E. GOURSAT	Calcul différentiel et calcul intégral.
		P. JANET	Electrotechnique générale.
		F. WALLERANT	Minéralogie.
		H. ANDOYER	Astronomie.
		P. PAINLEVÉ	Mécanique analytique et mécanique céleste.
		Gabriel BERTRAND	Chimie biologique.
		M ^{me} P. CURIE	Physique (Evolution et radioactivité).
		M. CAULERY	Zoologie (Evolution des êtres organisés).
		G. URBAIN	Chimie générale.
		Emile BOREL	Calcul des probabilités et Physique mathém.
		L. MARCHIS	Aviation.
		Jean PERRIN	Chimie physique.
		Rémy PERRIER	Zoologie (Enseignement P. C. N.).
		H. ABRAHAM	Physique.
		M. MOLLIARD	Physiologie végétale.
		E. CARTAN	Géométrie supérieure.
		L. LAPICQUE	Physiologie générale.
		E. VESSIOT	Théorie des fonctions et des transformations.
		A. COTTON	Physique générale.
		J. DRACH	Application de l'analyse à la géométrie.
		Charles FABRY	Physique.
		Charles PÉREZ	Zoologie.
		Léon BERTRAND	Géologie structurale et géologie appliquée.
		R. LESPIEAU	Théories chimiques.
		E. RABAUD	Biologie expérimentale.
		P. PORTIER	Physiologie comparée.
		E. BLAISE	Chimie organique.
		P.-A. DANGEARD	Botanique.
		Paul MONTEL	Mécanique rationnelle.
		P. WINTREBERT	Anatomie et histologie comparées.
		O. DUBOSQ	Biologie maritime.
		G. JULIA	Mathématiques générales.
A. MAILHE	Etude des combustibles.		
L. LUTAUD	Géographie physique et géologie dynamique.		
Eugène BLOCH	Physique théorique et physique céleste.		
Henri VILLAT	Mécanique des fluides et applications.		
Ch. JACOB	Géologie.		
P. PASCAL	Chimie appliquée.		
N	Chimie générale.		
Léon BRILLOUIN	Théories physiques.		

E. PÉCHARD	Chimie (Ensig ^e P. C. N.).	H. MOUTON	Chimie physique.
V. AUGER	Chimie analytique.	L. JOLEAUD	Paléontologie.
M. GUICHARD	Chimie minérale.	M. JAVILLIER	Chimie biologique.
A. GUILLET	Physique.	A. DUFOUR	Physique (P. C. N.).
G. MAUGUIN	Minéralogie.	F. PICARD	Zoologie (Evolution des êtres organisés).
L. BLARINGHEM	Botanique.		
A. MICHEL-LÉVY	Pétrographie.	ROBERT-LÉVY	Zoologie.
A. DERREIMS	Géologie.	L. DUNOYER	Optique appliquée.
A. DENJOY	Calcul différent ^{iel} et intég ^{ral} .	A. GUILLERMOND	Botanique (P. C. N.).
H. BÉNARD	Physique (P. C. N.).	A. DEBIERNE	Radioactivité.
E. DARMOIS	Physique.	M. FRÉCHET	Calcul des Probabilités et Physiques mathémat.
G. BRUHAT	Physique.		

Secrétaire Daniel TOMBECK



A mon Maître,
Monsieur P. LEBEAU,

Professeur de Pharmacie chimique à la Faculté de Pharmacie de Paris,
Officier de la Légion d'Honneur.

A Monsieur le Général de Division MAURIN,

Membre du Conseil Supérieur de la Guerre,
Inspecteur général de l'Artillerie.

A Monsieur le Général de Division RÉMOND,

Directeur de l'Artillerie au Ministère de la Guerre.

A Monsieur le Général BLANC,

Inspecteur général des Munitions.

CONTRIBUTION

à l'étude et à l'analyse d'un mélange gazeux

L'application des méthodes usuelles de la chimie analytique à la recherche de traces de gaz dans l'air est toujours délicate et souvent n'offre qu'une précision illusoire.

Qu'elles conduisent à des dosages pondéraux ou volumétriques, ou à la mesure directe du volume du gaz recherché, après séparation, par des moyens physiques, tels que la distillation fractionnée, ces méthodes nécessitent, dans le cas envisagé, la mise en œuvre, de volumes gazeux très importants, ce qui n'est pas toujours possible.

On peut parfois, pour la recherche et le dosage de faibles quantités d'un corps, avoir recours aux méthodes néphélométriques ou colorimétriques, qui sont généralement d'une très grande sensibilité.

On peut aussi utiliser les changements de teinte que subissent des papiers imprégnés de réactifs convenables, sous l'action de très faibles quantités de gaz.

Ce mode de recherche d'un gaz dans l'air est d'une application ancienne et a été surtout qualitatif. Il a l'avantage d'une mise en œuvre simple et rapide.

Certains auteurs ont tiré de cette technique un procédé de dosage quantitatif. Mais il arrive fréquemment que les conditions expérimentales sont mal définies et que,

par suite, les résultats soient discordants. D'autre part, les réactions de caractérisation sont souvent indiquées sans que leur limite de sensibilité soit fixée.

Nous avons étudié systématiquement ce mode de recherche dans le cas du chlore, du brome, de l'acide chlorhydrique, de l'acide sulfhydrique, du phosphore et de l'arséniure d'hydrogène, afin de préciser les conditions d'utilisation des différents papiers réactifs et d'en déduire des procédés de dosage.

Nous avons été conduit, à propos d'une réaction permettant la détection du phosphore d'hydrogène, à exposer une méthode de dosage de ce gaz en quantités importantes.

Cette étude constitue la première partie de notre travail.

En outre, nous avons été amené à caractériser l'arséniure d'hydrogène en présence de phosphore d'hydrogène, puis dans un mélange gazeux complexe.

L'exposé de ces recherches fait l'objet de la deuxième partie de cette thèse.

Nous avons entrepris ce travail sur les conseils de M. le Professeur LEBEAU. Nous tenons à lui exprimer ici le témoignage de notre profonde reconnaissance et de notre très respectueuse sympathie.

Nous adressons également l'expression de notre profonde gratitude à M. le Professeur URBAIN pour l'accueil si bienveillant qu'il a manifesté à ce travail.

Qu'il nous soit encore permis de remercier M. COURTOIS et M. MARMASSE qui, pendant notre séjour au Laboratoire, nous ont aidé de leurs conseils et de leurs encouragements, et ont ainsi facilité notre tâche.

PREMIÈRE PARTIE

RECHERCHE ET DOSAGE DES TRACES DE GAZ DANS L'AIR

Pour la recherche et le dosage de traces de gaz dans l'air, nous avons réalisé deux séries d'expériences.

Dans les unes, les papiers sont suspendus dans des atmosphères de compositions connues, et l'apparition des changements de teinte est notée en fonction du temps. Nous les appellerons expériences à l'état statique.

Dans les autres, que nous nommerons expériences à l'état dynamique, un courant gazeux de composition et de vitesse connues traverse dans des conditions bien définies un tube laboratoire contenant un papier réactif, ou barbote dans un réactif en solution. L'apparition de teintes ou de précipités est notée en fonction du temps.

Nous décrirons d'abord l'appareillage utilisé, la manière de réaliser des atmosphères de composition connue, et le mode opératoire suivi. Puis, à propos de chaque gaz, nous exposerons la bibliographie le concernant au point de vue qui nous occupe.

Notre étude, dans chaque cas, sera rédigée dans l'ordre suivant :

1° EXPÉRIENCES A L'ÉTAT STATIQUE ;

2° EXPÉRIENCES A L'ÉTAT DYNAMIQUE :

a) Essais avec les papiers réactifs ;

b) Essais avec les réactifs en solution.

3° CONCLUSIONS.

CHAPITRE PREMIER

DESCRIPTION DE L'APPAREILLAGE ET DU MODE OPÉRATOIRE UTILISÉ

Réalisation d'atmosphères de composition voulue. — Les atmosphères de composition connue sont réalisées dans des flacons secs, jaugés, de 10 litres, dans lesquels un certain volume du gaz à étudier est introduit.

Ces flacons comportent un bouchon émeri à double tubulure. Pour les expériences à l'état statique, les extrémités sont obturées au moyen de tubes fermés de diamètres convenables. Pour les expériences à l'état dynamique, les tubes qui traversent le bouchon servent à relier les flacons deux à deux.

La mesure du volume gazeux à introduire dans les flacons s'effectue de façons différentes, suivant que le gaz attaque ou non le mercure.

1° *Gaz attaquant le mercure.* — Dans ce cas, des ampoules de verres sont remplies du gaz pur ou mélangé d'air dans une proportion connue. Les ampoules sont prises dans un même tube de verre et reliées par des parties capillaires résultant d'un étirage, par place, au chalumeau. Leur volume est déterminé par pesée du mercure contenu dans n d'entre elles, puis $n-1$, $n-2$, etc... Les tubes capillaires sont assez fins pour que l'erreur commise sur chaque ampoule, en pesant le mercure aspiré approximativement à mi-distance entre deux d'entre elles, soit négligeable.

Ces ampoules sont ensuite rincées à l'acide azotique,

puis à l'eau distillée, et enfin séchées par un courant d'air sec.

On arrive rapidement à obtenir des séries d'ampoules de volumes comparables compris entre 100 mm^3 et 15 mm^3 . Pour les volumes inférieurs, on jauge au mercure des tubes capillaires en fonction de la distance à un repère.

Nous avons utilisé ce procédé dans le cas du chlore et du brome.

Pour remplir de chlore une série de 4 ampoules, par exemple, on les met en communication avec une bouteille à chlore, l'autre extrémité étant reliée à un tube plongeant dans une solution de soude. Lorsque tout l'air a été déplacé par le chlore, on scelle les deux extrémités de la série d'ampoules. Pour les séparer, on ferme en étirant au chalumeau la série par le milieu, puis chacune des deux ampoules est ensuite isolée de la même manière pour ne pas créer de surpression de gaz dans une ampoule au détriment des autres.

L'ampoule choisie pour l'essai est introduite dans le flacon et cassée au moyen d'une baguette de verre; le flacon est fermé et, après un quart d'heure environ, on peut admettre que l'atmosphère est devenue homogène par diffusion, ainsi qu'il a été vérifié.

On évite l'emploi d'ampoules de trop petit volume en les remplissant non plus de gaz pur, mais d'un mélange à 90 % d'air, qui est alors aspiré dans les ampoules au moyen de la trompe à eau.

Dans le cas du brome, nous avons eu recours aux déterminations de la tension de vapeur de ce corps aux différentes températures établies par RAMSAY et YOUNG (1).

(1) RAMSAY et YOUNG, *J. Chem. Soc.*, 49, 453, 1886.

Voici leurs données pour l'intervalle de température qui nous était utile :

Température.	0°13	7°90	10°4	18°15	28°55	29°80
Pression en millimètres. . . .	62	95	111.8	152.5	251	259

Résultats représentés par la courbe ci-dessous qui nous a permis de connaître la valeur de la tension pour les points intermédiaires.

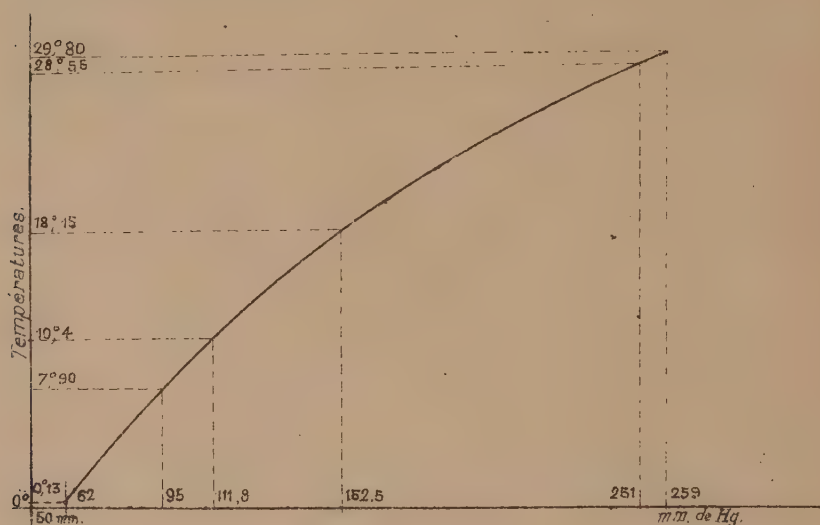


Fig.1.

Deux flacons de Durand de 250 cm³, contenant 10 cm³ de brome liquide, sont reliés entre eux, puis à une trompe à eau, au moyen du tube étiré portant les ampoules. On forme ainsi, par aspiration, un lent courant gazeux qui remplit les ampoules d'un mélange connu en fonction de la température ambiante. Connaissant la pression atmosphérique, on en déduit le volume du brome contenu dans une ampoule donnée.

Cette manière d'opérer est justifiée par les expériences suivantes :

Des ampoules de volumes connus sont préparées de la manière indiquée, puis cassées au sein de solutions d'iodure de potassium. L'iode libéré est titré au moyen d'une solution d'hyposulfite $\frac{N}{100}$. Le tableau ci-dessous résume les résultats obtenus dans trois essais.

	Volume de l'ampoule	Température ambiante	Pression atmosphérique	Pression partielle du brome	Volume théorique du brome (0° - 760 mm)	Volume trouvé (0° - 760 mm)
Essai n° 1	3 cm ³ 81	17°	765 mm	146 mm	0 cm ³ 725	0 cm ³ 69
Essai n° 2	5 cm ³ 05	13°5	764 mm	125 mm	0 cm ³ 79	0 cm ³ 76
Essai n° 3	8 cm ³ 95	13°5	764 mm	125 mm	1 cm ³ 41	1 cm ³ 38

2° *Gaz n'attaquant pas le mercure.* — Le gaz pur étant contenu dans un flacon sur la cuve à mercure, on en prélève une partie que l'on dilue avec de l'air de façon convenable, et on mesure de ce mélange gazeux les volumes nécessaires pour obtenir les concentrations voulues dans les flacons. Le gaz est transporté de la cuve dans les flacons de 10 litres, au moyen de tubes à essais, fermés par un bouchon surmonté d'une couche de mercure, qui sont cassés par agitation. Le contact prolongé du gaz dilué avec le mercure pouvant être nuisible dans certains cas, celui-ci est évacué.

On attend un quart d'heure environ pour que le mélange soit homogène.

Mode opératoire utilisé. — 1° *Expériences à l'état statique.*

— Dans les flacons contenant des mélanges connus, on plonge des carrés de papier-filtre imprégnés de différents réactifs, et on note, dans chaque cas, le temps d'apparition des différentes teintes.

Ces papiers sont supportés par un fil de coton ou un fil de verre.

Il est évident que le gaz sera d'autant mieux décelé que le détecteur aura une plus petite surface, car la densité du produit de la réaction pour un temps donné (qui se traduira par la teinte prise par le papier) sera plus grande. Pour la commodité des manipulations, les papiers sont des carrés de 3 millimètres de côté.

Ils seront d'autant plus sensibles que les temps d'apparition des teintes seront plus courts.

2° *Expériences à l'état dynamique.* — Trois flacons de 10 litres, contenant des atmosphères de même concentration, sont reliés entre eux, et le dernier communique, au moyen d'un tube laboratoire de diamètre connu, et par l'intermédiaire d'un compte bulle, à un flacon de 10 litres plein d'eau. En laissant s'écouler l'eau de ce flacon à une vitesse déterminée, on crée dans le tube laboratoire un courant gazeux remplissant les conditions requises.

Calculons en effet la concentration en fonction du temps dans un flacon d'un volume V , contenant initialement un volume de gaz a dilué dans l'air, et à travers lequel on fait passer un courant d'air de v litres à l'heure.

En supposant que v est assez faible pour qu'à chaque instant le mélange gazeux dans le flacon soit homogène,

au temps t la quantité de gaz restant sera donnée par l'équation :

$$Y = ae^{-\frac{r}{V}t}$$

Si ce flacon est relié à un deuxième de même volume et de même concentration initiale, le volume du gaz au temps t dans ce deuxième flacon se calculera par la relation :

$$Y_1 = ae^{-\frac{r}{V}t} \left(\frac{v}{V}t + 1 \right)$$

et, enfin, si nous prenons une série de trois flacons, identiques en volume et en concentration initiale, le volume gazeux dans le troisième sera exprimé en fonction du temps par

$$Y_2 = ae^{-\frac{v}{V}t} \left(\frac{v^2}{V} \cdot \frac{t^2}{1.2} + \frac{v}{V} \cdot t + 1 \right)$$

Ces trois fonctions Y , Y_1 , Y_2 , sont représentées par les courbes ci-dessous pour $\frac{v}{V} = \frac{1}{10}$. Nous y avons marqué

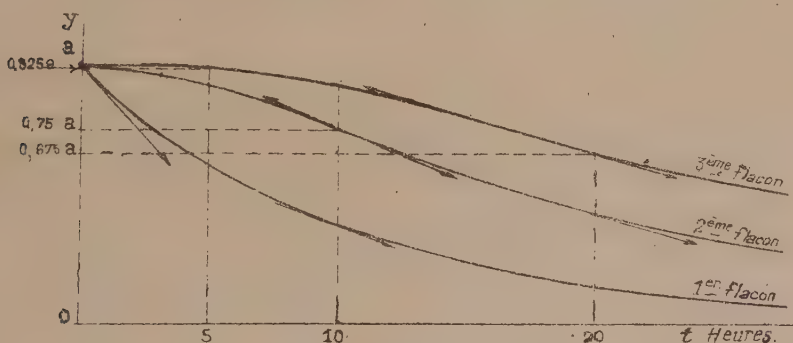


Fig. 2

les points d'inflexion. On remarque que la tangente, au point de même abscisse à la courbe inférieure, est parallèle à la tangente d'inflexion.

Avec un dispositif de trois flacons, on calcule aisément que la concentration du courant gazeux, après 10 heures de passage à la vitesse de 1 litre à l'heure, serait abaissée de 1 à 0,92, et qu'après 5 heures, elle aurait varié de 1 à 0,985.

Les expériences durant de 3 à 4 heures, on peut donc, pour la vitesse indiquée ci-dessus, admettre comme constante la composition du courant gazeux.

Le tube laboratoire est un tube de verre de 1 mm² de diamètre intérieur et de 8 à 10 centimètres de longueur.

Les papiers réactifs sont utilisés sous forme de petits rectangles de 1 millimètre de large et de 20 millimètres de long environ. La sensibilité d'un papier réactif étant déterminée, ainsi qu'il a déjà été dit, par le volume minimum de gaz qui laisse une trace nette, il y a évidemment intérêt à faire agir le courant gazeux sur une surface aussi réduite que possible. Avec des tubes de diamètres inférieurs, la manipulation des bandes de papier devient trop délicate.

La vitesse du courant gazeux dans un tube aussi étroit atteint 0^m25 par seconde, pour un débit de 1 litre à l'heure, et l'on pourrait craindre que la réaction n'ait pas le temps de s'effectuer ou qu'une partie importante du gaz ne vienne pas en contact avec le papier détecteur. L'expérience a montré qu'un deuxième papier, placé dans le tube laboratoire quelques centimètres après le premier, ne décelait plus rien.

D'autre part, si l'on fait varier le débit de 0'5 à 2 ou 3 litres à l'heure, la tache produite sur le papier s'allonge, sans qu'elle en atteigne l'extrémité.

Il est bien entendu que les concentrations employées sont telles que le papier réactif ne soit pas rapidement saturé.

Les taches obtenues sur les papiers sont de teinte uniforme dans la largeur de la bande, mais d'intensité rapidement décroissante dans le sens de la longueur, et cela d'autant plus que le réactif étudié est plus sensible.

Chaque fois, en effet, qu'un papier réactif se teinte uniformément, on constate que le réactif qui l'imprègne a une faible vitesse de réaction, et qu'une partie du gaz n'est pas fixée.

L'étude de la sensibilité des réactifs en solution se fait en remplaçant le tube laboratoire par un petit bar-

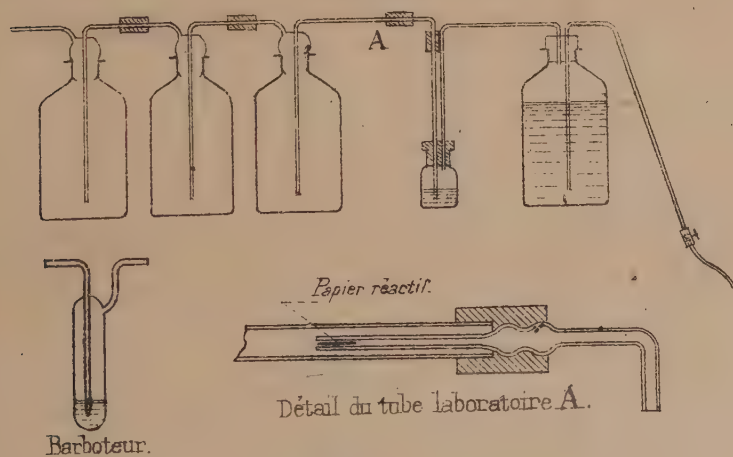


Fig. 3.

boteur d'une contenance de 2 à 3 cm³. On y met 1 cm³ environ de réactif, de manière que le tube central y plonge par sa partie effilée, dont le diamètre est de 1 millimètre environ.

Les figures ci-devant représentent le dispositif des trois flacons à gaz utilisés dans nos expériences à l'état dynamique, ainsi que le barboteur destiné à l'étude des réactifs en solution.

CHAPITRE II

RECHERCHE DE TRACES DE CHLORE DANS L'AIR

La recherche et le dosage de faibles quantités de chlore dans l'air peut se faire en appliquant les réactions analytiques classiques de ce métalloïde.

Le déplacement de l'iode d'une solution d'iodure de potassium est utilisé, en particulier, par SACERDOTE et CARDOT ⁽¹⁾, qui, pour une application spéciale, ont cherché à limiter la sensibilité de cette réaction, en ajoutant au réactif du sulfocyanure d'ammonium et de l'hyposulfite de sodium.

On prépare dans ce but les réactifs suivants :

- A. Solution de sulfocyanure d'ammonium dans son poids d'eau.
- B. Emplois d'amidon à 15 grammes par litre.
- C. Solution à poids égaux d'iodure de potassium dans l'eau.
- D. Solution d'hyposulfite de sodium cristallisé renfermant une partie de sel pour trois parties d'eau.

Deux papiers réactifs de sensibilités différentes sont obtenus en immergeant, pendant un quart d'heure au moins, des bandelettes de papier-filtre dans des solutions ayant respectivement comme composition :

- 1. $3A + 2B + C = E$
- 2. $D + 6E$.

(1) SACERDOTE et CARDOT, *P. V.*, 20, p. 63, Inspection des Et. et Expériences chimiques.

LEBEAU ⁽¹⁾ a montré que le papier, préparé avec le bain E, prend une coloration rouge presque immédiate dans une atmosphère à la concentration en chlore de 1 pour 150.000.

Le virage du deuxième papier se produit, après 20 minutes, dans une atmosphère de 1 pour 25.000 environ.

La réaction de BAUBIGNY ⁽²⁾, qui consiste à transformer la fluorescéine en éosine sous l'action du brome libre, a été mise en application par D. GANASSINI ⁽³⁾, qui n'a pas déterminé la limite de sensibilité de cette réaction, et aussi par HARRISSON ⁽⁴⁾, qui fixe à 1 pour 100.000 la limite de sensibilité d'un papier imprégné d'une solution ayant la composition suivante :

Fluorescéine dans 2 cm ³ solution à 10 % de potasse	0 gr. 2
Bromure de potassium.	30 gr.
Carbonate de potassium.	2 gr.
Glycérine.	10 cm ³ .
Eau q. s	100 cm ³ .

H. W. NICHOLS ⁽⁵⁾ préconise comme détecteur du chlore, un papier à l'azotate de cobalt qui bleuit par formation de chlorure de cobalt monohydraté.

L'emploi d'un papier, imprégné d'une solution de 1 gramme de paradiméthylaminobenzaldéhyde et de 1 gramme de diphenylamine dans 20 cm³ d'alcool, a été proposé par HARRISSON ⁽⁴⁾ pour la caractérisation du

(1) LEBEAU, *P. V.*, 20, p. 63, Inspection des Et. et Expériences chimiques.

(2) BAUBIGNY, *C. R.*, 125, 654, 57, 1897.

(3) D. GANASSINI, *Bul. Chem. Farm.*, 43, 153, 57, 1904.

(4) HARRISSON, *P. V.*, 54, p. 60, Inspection des Et. et Expériences chimiques.

(5) H. W. NICHOLS, *Am. Chem. J.*, t. 25, p. 215-17, 1901, *Cent. Bl.*, t. 1, p. 1115, 1901.

chlore, mais il s'applique plus particulièrement à celle du phosgène, avec lequel il réagit déjà à la concentration de 1 pour 1.000.000. C'est un papier blanc, plus sensible à l'oxychlorure de carbone qu'au chlore, qui vire au jaune puis à l'orangé, sous l'action de ces deux gaz. Nous donnerons plus spécialement à ce réactif le nom de réactif d'HARRISSON.

Un dosage colorimétrique du chlore dans l'air est effectué par LYMAN E. PORTER ⁽¹⁾, en comparant la teinte que prend une solution d'orthotoluidine, après passage d'un volume connu de l'atmosphère examinée, à celle d'un mélange de solution de sulfate de cuivre et de bichromate de potassium. La solution d'orthotoluidine renferme 1 gramme de ce corps dissous dans 100 cm³ d'acide chlorhydrique concentré étendus à 1 litre. Cet auteur donne un tableau définissant les teintes que l'on obtient pour des concentrations variant du 1/1.000^e au 100.000^e.

VILLIERS et FAYOLLE ⁽²⁾ ont mis au point, pour la recherche du chlore en solution, le réactif de composition suivante :

Aniline	2 cm ³ 5
Orthotoluidine	0 cm ³ 5
Acide acétique cristallisable.	30 cm ³
Eau distillée	120 cm ³

Cette solution permet de caractériser moins de 0 mgr. 1 de chlore.

En 1921, MATIGNON ⁽³⁾ indique un appareil détecteur

(1) LYMAN E. PORTER, *Ind. et Engin. Chem.*, t. 18, p. 730-31, 1926, *Cent. Blatt.*, t. II, p. 1304, 1926.

(2) VILLIERS et FAYOLLE, *Bul. Soc. Chin.*, 11-533, 1894, *Chimie analyt.*, VILLIERS, p. 152, Doin, Edit., 1916.

(3) MATIGNON, *C. R.*, 172, p. 532, 1921.

de chlore basé sur la faible conductibilité de l'iodure d'argent, qui se forme par réaction de l'iode déplacé d'un de ses sels par le chlore de l'atmosphère. Cet appareil est très peu sensible de l'avis de son auteur.

Enfin, rappelons que, pendant la dernière guerre, fut utilisée pour la détection du chlore dans l'air, la lampe Biquart. Son principe repose sur la coloration verte que prend une flamme chauffant une grille de cuivre quand l'air qui l'alimente contient assez de chlore pour former une quantité suffisante de chlorure de cuivre volatil.

Dans nos recherches sur les traces de chlore dans l'air, nous avons étudié la sensibilité des papiers réactifs suivants : Papier au rouge Congo, à l'héliantine, au tournesol, à l'azotate de cobalt.

Papiers imprégnés :

d'une solution d'iodure de potassium à 10 % et d'empois d'amidon à 5 % ;

d'une solution de fluorescéine à 0,1 % et d'une solution de bromure de potassium à 10 % ;

du réactif HARRISON ;

du réactif de VILLIERS et FAYOLLE.

La plupart se conservant mal, leur imprégnation se fait au moment de l'emploi. Ces papiers sont utilisés légèrement humides.

Expériences à l'état statique. — Les papiers au rouge Congo, à l'hélianthine, au tournesol et à l'azotate de cobalt ne présentent aucune réaction appréciable après une heure d'immersion dans une atmosphère à 1 pour 100.000. Le tableau suivant résume les résultats obtenus avec les autres réactifs. Nous avons noté les temps nécessaires à

l'apparition de leur teinte caractéristique pour chaque concentration.

CONCENTRATIONS	1/100.000	1/200.000	1/350.000	1/500.000	1/700.000	1/1.000.000	1/1.350.000	1/2.000.000
<i>Réactifs :</i>								
HARRISON.....	qq. sec.	30"	1'45"	9'	13'	Néant	—	—
de VILLIERS et FAYOLLE....	qq. sec.	2-3'	8-10'	Néant	—	—	—	—
Bromure de K+fluorescéine	qq. sec.	30"	2'	9'	10'	20'	—	—
Iodure de K amidonné....	instant.	5-15"	20-30"	30-40"	40"-1'	2-3'	5'	10'

Les papiers aux réactifs d'HARRISON et de VILLIERS et FAYOLLE ont une sensibilité très diminuée, du fait de la volatilisation de l'alcool ou de l'acide acétique qu'ils renferment.

Le papier à la fluorescéine est un peu plus sensible que le papier HARRISON; il présente, en outre, l'avantage d'être plus facile à préparer et d'être spécifique.

Le papier à l'iodure de potassium amidonné est d'une extrême sensibilité, d'une préparation facile et, joint au précédent, permet de caractériser le chlore.

Les recherches de traces de gaz peuvent se faire par l'odorat; nous avons constaté que le chlore est nettement reconnaissable à la dose de 1 pour 100.000. Pour une concentration de 1 pour 150.000 on perçoit une légère odeur rappelant celle de l'eau de Javel. L'odorat n'est plus sensible à des dilutions supérieures.

Expériences à l'état dynamique. — 1° *Emploi de papiers réactifs.* — Les expériences à l'état dynamique sont faites dans les conditions décrites dans le chapitre premier.

Le papier réactif est une bande de 20 mm $\times$ 1, et la vitesse du courant gazeux est maintenue à un litre à l'heure.

Nous avons essayé les papiers expérimentés dans l'étude statique. Ici encore les papiers au tournesol, à l'hélianthine, au rouge Congo, à l'azotate de cobalt, se montrent peu sensibles et ne donnent aucune indication après une heure de passage d'un courant au 100.000^e.

Dans les mêmes conditions, le papier au réactif de VILLIERS et FAYOLLE n'offre qu'un léger bleuissement après 10 minutes. La réaction ne se poursuit pas quand le papier est desséché.

Les autres réactifs donnent les résultats consignés dans le tableau suivant. Pour chacun d'eux, à chaque concentration, la première ligne indique le temps nécessaire pour l'apparition de la teinte caractéristique, et la deuxième, le volume de chlore, qui a réagi, exprimé en millimètres cubes.

CONCENTRATIONS	1/100.000	1/500.000	1/800.000	1/1.100.000	1/1.400.000	1/2.000.000	1/3.000.000
KI amidonné	1' 0.15	3-4' 0.10	4-5' 0.10	7-9' 0.12	10-11' 0.13	12-13' 0.10	20-25' 0.11
Fluorescéine KBr.	2' 0.3	8-9' 0.3	9-10' 0.2	12-15' 0.2		35-40' 0.3	— —
R. Harrison	2' 0.3	8' (?) 0.3 (?)	Néant —	— —	— —	— —	— —

Le papier au réactif HARRISSON qui, initialement, est comparable au papier à la fluorescéine, voit tomber rapidement sa sensibilité ; il faut attribuer ce fait à la dessiccation.

Le papier à l'iodure de potassium se montre ici encore le plus sensible. Pour les très faibles concentrations, la réaction se manifeste par une teinte marron, au lieu de la teinte bleue. Cette différence de teinte est due à la dessiccation du papier, car il bleuit dès que l'on humecte à nouveau.

2° *Emploi de réactifs en solution.* — L'étude des réactifs en solution se fait au moyen du dispositif indiqué précédemment (chapitre premier).

Si l'on met dans le barboteur 1 cm³ d'une solution à 10 % d'iodure de potassium et deux gouttes d'empois d'amidon à 5 %, on voit apparaître un anneau bleu à l'intérieur du tube plongeant dans le liquide, dès qu'il a passé 0 mm³.6 de chlore. Ceci résulte d'expériences faites aux concentrations de 1 pour 100.000 et 1 pour 800.000.

Le mélange des solutions de fluorescéine à 0,1 % et de bromure de potassium à 10 % est beaucoup moins sensible, car la teinte propre de la solution permet difficilement d'apprécier l'apparition de la teinte rose.

Avec 1 cm³ du réactif de VILLIERS et FAYOLLE, il faut faire passer trois quarts de litre à 1 pour 100.000 pour noter la formation d'un anneau bleu sur la paroi intérieure du tube plongeant.

Nous avons également déterminé la teneur minima en chlore d'une atmosphère gazeuse qui, passant sur une grille de cuivre maintenue dans une flamme, colore celle-ci en vert.

Le courant gazeux, de vitesse et de composition connues, est réalisé en inversant la marche de l'appareil précédemment employé, c'est-à-dire en remplissant le flacon réservoir à la vitesse désirée. Le jet gazeux frappe le bord d'une toile de cuivre chauffée par un bec Bunsen.

Dans ces conditions, la flamme reste bordée de vert pour un débit de 12 litres à l'heure d'un mélange gazeux à 1 pour 65.000 en chlore. On augmente la sensibilité de cette méthode en chauffant la grille par intermittence. Ainsi, pour une concentration en chlore de 1 pour 100.000 et un débit gazeux de 20 litres à l'heure, la coloration verte de la flamme apparaît après 10 à 12 minutes de repos. Pour un débit de 5 litres à l'heure, il faut attendre de 15 à 20 minutes.

La partie de la grille de cuivre recevant le jet gazeux et colorant la flamme mesurait environ 1 centimètre de large et 0 cm. 2 à 0 cm. 3 de profondeur. Les résultats trouvés indiquent que cette surface doit recevoir entre 0 mm³ 3 et 0 mm³ 5 de chlore pour que la flamme soit colorée. La coloration continue est obtenue par l'arrivée sur la surface indiquée de 0 mm³ 5 de chlore par seconde.

Conclusions. — Cette étude nous montre que la recherche qualitative de traces de chlore dans l'air peut être rapidement faite au moyen de papiers réactifs. Avec quelque habitude, des essais statiques effectués avec des papiers imprégnés d'iodure de potassium amidonné, ou de fluorescéine et de bromure de potassium, permettent même de se faire une idée de la concentration en chlore du mélange gazeux.

Par l'emploi des deux papiers cités, dans les conditions fixées par nos expériences à l'état dynamique, on peut préciser la concentration évaluée par l'essai statique.

En notant le volume gazeux qu'il est nécessaire de faire passer dans le tube laboratoire pour voir le papier se teinter en rose ou bleu, on en déduit aisément la concentration en chlore du mélange étudié.

CHAPITRE III

RECHERCHE DE TRACES DE BROME DANS L'AIR

La recherche de traces de brome dans l'air a été faite par BAUBIGNY et RIVALS ⁽¹⁾, au moyen d'un papier imprégné de fluorescéine qui prend une teinte rose par formation d'éosine.

Cette réaction est spécifique de cet élément, mais l'auteur n'en indique pas la limite de sensibilité.

LABAT ⁽²⁾ reprit l'étude de cette réaction dans le même but que BAUBIGNY ⁽³⁾ et, tout en controversant les résultats indiqués par cet auteur, aboutit aux mêmes conclusions que lui. GANASSINI ⁽⁴⁾, en utilisant le même procédé, réussit à caractériser le brome d'une solution de bromure alcalin à 5 pour 1.000. Il étudia également la caractérisation du brome avec une solution de chlorure de diméthylparaphénylènediamine et l'abandonna comme non spécifique.

Ce dernier procédé fut également utilisé par JOLLES ⁽⁵⁾ pour déceler le brome dans les urines.

En 1911, DENIGES ⁽⁶⁾ indiqua une méthode de recherche basée sur l'action du brome sur une solution de strychnine hydrogénée. Ce réactif se colore en violet et pré-

(1) BAUBIGNY et RIVALS, *C. R.*, t. 125, pp. 527, 607 et 654, 1897.

(2) LABAT, *Bull. Soc. Chim.*, t. 9 (4), p. 393, 1911.

(3) BAUBIGNY, *Bull. Soc. Chim.*, t. 11 (4), p. 12, 1912.

(4) GANASSINI, *Loc. cit.*

(5) Ad. JOLLES, *Cent. Bl.*, I, p. 960, 1898.

(6) DENIGES, *Bull. Soc. Chim.*, t. 9 (4), p. 542, 1911.

sente, dans certaines conditions de concentration, un spectre d'absorption spécial, qui permet de mettre en évidence 0 mmgr. 01 de brome en solution dans 1 centimètre cube d'eau.

L'année suivante, cet auteur préconisa dans le même but un autre réactif très sensible, la rosaniline bisulfitée.

Peu après, en collaboration avec CHELLE ⁽¹⁾, il fixa ainsi la manière de préparer ce réactif :

On mélange :

$$\begin{array}{rcl} \text{Acide sulfurique au } 1/20^e & & 100 \text{ cm}^3 \\ \text{Solution de fuschine au } 1/1000^e & . . . & 10 \text{ cm}^3 \end{array} = \text{R.}$$

Cette solution est entièrement décolorée en une heure. On ajoute alors 25 cm³ de R et 25 cm³ d'acide acétique pur et 1 cm³ d'acide sulfurique.

Ce réactif se colore en violet sous l'action du brome libre, et cette teinte peut être rassemblée dans une goutte de chloroforme.

Cette réaction a été améliorée par LEBEAU ⁽²⁾, et, sous cette nouvelle forme, utilisée par DAMIENS ⁽³⁾ pour la recherche et le dosage du brome dans l'organisme.

DENIGES a trouvé que la limite de sensibilité d'un papier, imprégné de rosaniline bisulfitée, était la même que celle de la solution et correspondait à 0 mmgr. 005 de brome, résultat confirmé par DAMIENS.

Dans l'étude que nous avons faite sur cette question, nos recherches ont porté sur des papiers imprégnés :

— d'une solution de fluorescéine à 0,1 % ;

(1) DENIGES, *C. R.*, 155, p. 721, 1912. — CHELLE et DENIGES, *C. R.*, 155, p. 1010.

(2) LEBEAU, Rapport n° 200, du 20 mars 1916, à l'Inspection des Etudes et Expériences chimiques.

(3) DAMIENS, *Bull. Se. Pharm.*, p. 609, 1920.

- d'une solution des dérivés d'hydrogénation de la strychnine préparée suivant les indications de DENIGES ;
- du réactif CHELLE et DENIGES défini ci-dessus ;
- et sur du papier au rouge Congo.

En solution, nous avons étudié la fluorescéine et le réactif de CHELLE et DENIGES.

Expériences à l'état statique. — A l'état statique, les papiers imprégnés sont peu sensibles.

Le papier à la fluorescéine ne change pas de teinte après plus d'une heure et demie de séjour dans une atmosphère au 1/100.000°. A peine a-t-il commencé à rosir, au bout d'une heure, pour une concentration de 1 pour 50.000.

Les papiers imprégnés des deux réactifs de DENIGES se colorent spontanément à l'air en rose pâle ou en violet pâle ; il en résulte qu'ils sont à rejeter pour la recherche de traces de brome, car les quantités de cet élément que nous envisageons sont trop faibles pour communiquer nettement aux papiers les teintes appréciables.

L'odeur irritante du brome se perçoit encore à la concentration de 1 pour 100.000, mais n'est plus décelée pour des dilutions supérieures.

Expériences à l'état dynamique. - 1° *Emploi des papiers réactifs.* — Le papier au réactif de DENIGES imprégné des dérivés d'hydrogénation de la strychnine se montre encore trop infidèle, car il rosit après passage de 250 cm³ d'air en un quart d'heure.

Un papier au rouge Congo prend une teinte neutre après une heure de passage d'une atmosphère au 150.000^e.

Nous donnons ci-dessous les résultats obtenus avec un papier imprégné d'une solution à 0,1 % de fluorescéine :

CONCENTRATIONS	1/150.000	1/185.000	1/310.000
Temps nécessaire à l'apparition de la teinte.....	2'	2'	2'5 à 3'5
Vol. du Br. en mm ³	0,22	0,2	0,12 à 0,18
Poids de ce vol. de Br.	0 ^{gr} 0017	0 ^{gr} 0016	0,001 à 0,0014

Ce papier est très sensible et spécifique ; en effet, il ne donne pas de teinte rose avec d'autres gaz, tels que le chlore, le phosgène. Toutefois, s'il est soumis à l'action d'un excès de brome, il y a destruction de l'éosine et décoloration.

2° *Emploi de réactifs en solution.* — 1 cm³ de la solution de la fluorescéine se colore nettement en rose après passage de 2 mm³ de brome.

On constate ici encore la disparition de cette teinte, si l'action du courant gazeux continue, et ceci, pour une quantité de brome sensiblement égale à celle qui en a déterminé l'apparition, dans les conditions indiquées.

En faisant barboter le courant gazeux dans une solution de soude à 10 %, on fixe le brome qu'il contient ; on peut alors le doser colorimétriquement en suivant la technique indiquée par DAMIENS. Pour cela, on ajoute successivement à la solution de soude étendue à 10 cm³ :

Acide chlorhydrique.	0 cm ³ 4
Acide sulfurique.	2 cm ³

On laisse refroidir, puis :

Solution de chromate de potassium à 10 % . . . 0 cm³ 4

On laisse reposer 40 minutes, puis :

Réactif CHELLE-DENIGES 2 cm³

Chloroforme. 2 cm³

On agite vivement pendant 30 secondes, on laisse reposer et on examine comparativement la teinte violacée prise par le chloroforme.

Dans ces conditions, le passage d'un volume gazeux renfermant 2 mm³ de brome est très nettement caractérisé, et nous avons pu ainsi contrôler la composition de l'atmosphère de nos flacons.

Si l'on fait passer le courant gazeux dans 1 cm³ de la solution de fuchsine décolorée, il ne se produit une teinte violette dans le liquide qu'après passage de 2 mm³ 5 de brome, ce qui conduit à une moindre sensibilité que la technique précédente. Toutefois, la teinte même douteuse en solution aqueuse peut être rassemblée dans le chloroforme, et alors les deux procédés deviennent comparables et permettent de déceler 0 mm³ 6 à 0 mm³ 8 de brome, ce qui concorde avec la limite indiquée par les auteurs.

Conclusions. — Il y a lieu de retenir de cette étude que la recherche de traces de brome à l'état statique ne peut être poussée très loin, et que seuls l'odorat et le papier à la fluorescéine pourront donner quelques indications.

A l'état dynamique, ce papier, par sa grande sensibilité, sa spécificité et sa facilité de préparation, peut rendre des services, mais l'application de la réaction CHELLE-DENIGES, qui est à peine moins sensible, permet des dosages beaucoup plus précis.

CHAPITRE IV

RECHERCHE DE TRACES D'ACIDE CHLORHYDRIQUE DANS L'AIR

En dehors des papiers réactifs qui caractérisent les acides en général, tels que les papiers au tournesol, au rouge Congo, à l'héliantine, il en existe peu qui permettent de déceler l'acide chlorhydrique dans l'air.

H. W. NICHOLS ⁽¹⁾ a proposé un papier imprégné d'azotate de cobalt destiné à caractériser le chlore ou l'acide chlorhydrique.

On peut encore citer le papier HARRISSON ⁽²⁾ pour la détection du phosgène et du chlore. D'après cet auteur, la sensibilité de ce papier à l'acide chlorhydrique serait dix fois moindre qu'au chlore, c'est-à-dire que la teinte obtenue serait la même à la concentration de 1 pour 50.000 pour l'acide chlorhydrique et de 1 pour 500.000 pour le chlore.

Nous avons vainement essayé de réaliser des atmosphères de composition connue en utilisant le procédé indiqué pour les gaz que l'on peut manipuler sur le mercure. Les traces d'humidité des flacons étaient suffisantes pour expliquer notre échec.

Nous avons tenté de réaliser un courant gazeux de composition déterminée de la manière suivante :

Un flacon de Durand de 250 cm³, renfermant de l'acide

(1) NICHOLS, *Loc. Cit.*

(2) HARRISSON, *Loc. Cit.*

chlorhydrique gazeux, est fermé par deux soupapes à mercure ; l'une communique avec une fontaine à mercure qui, débitant à une vitesse donnée, déplace la quantité correspondante de gaz ; l'autre soupape se trouve dans un courant d'air sec produit par l'aspiration due à l'écoulement de l'eau d'un grand flacon. Sur le trajet du mélange gazeux se trouvent deux flacons d'un litre, servant de mélangeurs, le tube laboratoire et une soupape à acide sulfurique. Les raccords sont faits au moyen de tubes en caoutchouc, en réduisant au minimum leur surface de contact avec le mélange gazeux.

Malheureusement, l'atmosphère ainsi réalisée était de composition extrêmement variable. Nous avons constaté que les caoutchoucs absorbaient de grandes quantités de gaz chlorhydrique et le dégageaient lentement par la suite. Nous les avons utilisés comme sources de gaz, et des dosages néphélométriques à l'azotate d'argent nous montrèrent que la composition du courant gazeux, avant et après passage de 3 à 4 litres d'air, était alors constante et égale en volume à 1 pour 20.000.

Dans ces conditions, le tableau suivant résume nos observations :

PAPIERS	Rouge Congo	Hélianthine	Tourne-sol	Azotate de cobalt	Harrison	OBSERVATIONS
Volume d'acide chlorhydrique mis en jeu.	bleuit en 1'30 1 mm ³ 2	rosit en 12' 16 mm ³	teinte vineuse en 20' 17 mm ³	bleuit en 40' 33 mm ³	jaune pâle en 2 à 3' 2 mm ³ 5	La teinte du réactif Harrison ne se développe pas par la suite.

Le détecteur le plus sensible est donc le papier au

rouge Congo. Il peut rendre des services dans la recherche qualitative du gaz chlorhydrique par la netteté de son virage au bleu, les autres vapeurs acides ne donnant pas, en effet, un virage aussi franc.

Conclusions. — La recherche quantitative de l'acide chlorhydrique gazeux dans l'air, au moyen de papiers, ne présente que peu d'intérêt. Elle n'est pas plus sensible que la méthode néphélométrique appliquée au chlorure d'argent en milieu azotique, et n'en a pas la précision.

CHAPITRE V

RECHERCHE DE TRACES D'ACIDE SULFHYDRIQUE DANS L'AIR

La recherche de l'acide sulfhydrique gazeux, au moyen d'un papier imprégné d'un sel de plomb, est d'un usage courant. En 1897, LEHMANN⁽¹⁾ utilise un papier à l'azotate de plomb pour le dosage de traces d'acide sulfhydrique dans l'air. Un papier de 2 cm. $\times$ 5 est placé dans un tube de 12 millimètres de diamètre, et dans ce tube passent 8 litres du mélange gazeux à la vitesse de 12 litres à l'heure. Une coloration brun-jaunâtre dénote une concentration de 1,4 à 2 millionièmes en volume, une coloration brun très net : 3 millionièmes; une coloration brun sombre : 5 millionièmes et brun noir : 8 millionièmes et plus. Il remarque qu'aux concentrations de 1,4 à 2 pour un million dans l'air, ce gaz gêne à peine les gens qui y sont habitués, mais est désagréablement ressenti par les autres.

E. CZAKO⁽²⁾ étudie l'action de ce gaz sur un papier imprégné d'acétate de plomb, et conclut qu'il permet de retrouver 0,003 % d'acide sulfhydrique dans 100 cc. d'air, soit 3 mm³.

Le dosage, à l'état de gaz sulfhydrique, du soufre contenu dans les aciers, est réalisé par W. A. DRUSHEL et

(1) LEHMANN, *Apoth. Zeitg.*, t. 12, p. 750, 1897.

(2) Emerich CZAKO, *Beitrage zur Kenntnis naturlicher Gasaustromung. Karlsruhe*, 1913.

C. M. ELSTON ⁽¹⁾, en comparant avec des teintes étalons la tache que donne ce gaz sur un papier imprégné d'acétate de cadmium.

DENIGES ⁽²⁾ indique pour la recherche de l'acide sulfhydrique un papier réactif dont voici la formule du bain d'imprégnation :

Chlorure ferrique officinal ⁽³⁾	5 cm ³
Glycérine.	5 cm ³
Eau.	100 cm ³
Lessive des savonniers	10 cm ³

puis on agite et complète à 250 cm³ avec de l'eau.

Ce papier au réactif glycéroferrique est brun-marron et verdit sous l'action du gaz étudié.

Dans nos expériences à l'état statique, nous avons étudié les sensibilités de différents papiers réactifs, l'action du gaz sulfhydrique sur quelques métaux, puis la répartition apparente de l'attaque du gaz sur un corps de forme donnée.

Les expériences à l'état dynamique comprennent l'étude de la sensibilité de différents réactifs sur papier ou en solution.

Nous examinons ensuite différentes causes qui peuvent influer sur la composition de l'atmosphère contenue dans les flacons.

Expériences à l'état statique. — Les papiers examinés sont imprégnés de solutions à 10 % d'acétate, de sous-

(1) W. A. DRUSHEL et C. M. ELSTON, *Am. Journ. Science. Silliman A*, t. 42, p. 155, 1918.

(2) DENIGES, *Précis. de chim. analyt.*, p. 80, 1913. A. Daloine, édit.

(3) Le chlorure ferrique officinal est une solution aqueuse de densité 1,26 contenant 26 % de chlorure ferrique anhydre.

acétate, d'azotate de plomb, d'acétate de cadmium, de sulfate de cuivre, d'émétique, ou de la solution glycéro-ferrique de DENIGES.

Les papiers aux sels de plomb humectés d'eau distillée ou d'une solution de soude à 20 % présentent la même sensibilité. Ils noircissent immédiatement dans une atmosphère au 100.000^e, brunissent en 5 minutes dans une atmosphère au 600.000^e et en 20 minutes au 700.000^e.

Le papier à l'acétate de cadmium a une sensibilité légèrement inférieure aux précédents. Ainsi, la teinte jaune du sulfure n'apparaît, dans une atmosphère au 600.000^e, qu'après 15 à 20 minutes.

Un papier au sulfate de cuivre réagit sensiblement dans les mêmes conditions que le précédent.

Un papier au réactif glycéroferrique, dans une atmosphère au 100.000^e, verdit en 5 minutes, puis il noircit. Pour des dilutions supérieures, au 200.000^e, il n'y a pas de réaction nette après une demi-heure.

Aux concentrations envisagées, le papier à l'émétique ne décèle absolument rien.

Nous avons constaté, comme l'avait noté LEHMANN, que, suivant les individus, l'odorat décèle le gaz sulfhydrique aux dilutions variant du 400.000 au 700.000^e; à la concentration de 1 pour 100.000, l'odeur en est franchement désagréable.

Dans l'action du gaz sulfhydrique sur des lames de métal, nous avons examiné l'influence du polissage sur des lames de cuivre et de laiton et l'influence du titre pour divers alliages d'argent.

Les lames sont de 0 cm. 5 $\times$ 1 centimètre.

Des lames d'alliages d'argent aux titres 1.000/1.000,

900/1.000, 792/1.000, 600/1.000, 500/1.000, une lame de cuivre et une lame de laiton, sont polies comme pour une étude métallographique.

Une deuxième lame de laiton est frottée à la toile émeri à grains fins (0000) et une troisième, avec un produit commercial servant au nettoyage des cuivres et laitons.

La lame d'argent pur, après une heure de séjour dans une atmosphère au 40.000^e, semble inaltérée, même à l'examen microscopique.

Dans une telle atmosphère, les autres lames contenant de l'argent prennent des teintes allant du jaune or au blanc argent au fur et à mesure que le titre en argent augmente. Examinées au microscope ($G = 530$), ces lames montrent des taches brun-marron, d'autant plus foncées que le titre en argent est plus faible. Ces taches semblent assez régulièrement distribuées en lignes perpendiculaires à la direction générale que laisse apparaître le laminage, sur les parties non polies des lames.

L'action du gaz sur les lames de cuivre ou de laiton se manifeste par une teinte mordorée qui brunit par la suite. Cette teinte apparaît d'abord sur le pourtour des lames, puis couvre peu à peu tout l'ensemble.

Le tableau ci-après résume les résultats obtenus avec les papiers réactifs et avec les différentes lames métalliques. Nous y indiquons les temps d'apparition des teintes marquant l'action nette de l'acide sulfhydrique aux différentes concentrations.

On remarque, en examinant ce tableau, que sur des objets en cuivre ou en laiton l'action du gaz est assez rapidement visible pour des concentrations impression-

nant vivement l'odorat, et cependant inoffensives pour l'homme.

CONCENTRATIONS	1/100.000	1/200.000	1/300.000	1/500.000	1/600.000	1/700.000
<i>Papiers :</i>						
Acétate de Pb	qq. sec.	1'	2'	5'	5'	20'
Sulfate de cuivre	1'	2'	6'	10'	16'	—
Acétate de cadmium	2'	3'	6'	10'	16'	—
Glycéroferrique	5'	—	—	—	—	—
<i>Lames :</i>						
Cuivre ou laiton poli	3-4'	3-4'	8-10'	—	—	—
Laiton poli émeri	15-20'	30'	—	—	—	—
Laiton poli avec un pro- duit commercial	20-25'	45'	—	—	—	—
D'argent pur	Néant	—	—	—	—	—
Alliages d'ag. de 500 à 900	20-25'	—	—	—	—	—

Un air vicié par le gaz sulfhydrique n'occasionne, en effet, des accidents sérieux à bref délai que pour des concentrations de l'ordre de 1 pour 1.000 d'après KOHN-ABREST et OGIER. (1).

Influence de la forme des surfaces sur l'action apparente du gaz. — On constate, en plongeant des lames de métal ou des morceaux de papier dans une atmosphère contenant de l'acide sulfhydrique, que l'action de ce gaz se porte d'abord sur la bordure de l'objet exposé, puis gagne vers le centre. Ce fait se reproduit d'ailleurs chaque fois qu'un gaz réagit sur un papier réactif.

(1) KOHN-ABREST et OGIER, *Traité de Chimie toxicologique*, p. 272, 1924, Doin, édit., Paris.

Ce phénomène, observé depuis longtemps, a fait l'objet d'une étude de REBOUL⁽¹⁾, et il conclut que l'action du gaz varie comme la courbure de la surface. Cet auteur opérait sous une faible tension d'acide sulfhydrique (1 millimètre à 0 mm. 01 de mercure) et en l'absence d'air.

Nous avons pensé qu'au point de vue attaque des lames de métal ou des papiers réactifs, on pouvait considérer un mélange à faible teneur en gaz sulfhydrique comme devant donner les mêmes résultats.

Des essais effectués sur une lame de cuivre polie, pliée, martelée en certains endroits, ne montrent pas de différences bien marquantes.

Le même phénomène doit avoir lieu sur des feuilles de papier imbibées d'acétate de plomb, et pliées suivant des formes géométriques simples, telles que cônes et cylindres, et doit être plus facile à examiner.

Dans une atmosphère au 80.000^e, ce qui correspond à une pression propre en acide sulfhydrique de 0 mm. 009 de mercure, est plongé un dispositif constitué par un cylindre de 3 centimètres de diamètre terminé par deux cônes droits : l'un de 2 cm. 5, l'autre de 5 cm. 5 de hauteur. Ce dispositif, taillé dans une feuille de papier-filtre imbibée uniformément d'acétate de plomb est utilisé sec.

La teinte brun-marron, due au sulfure formé, apparaît d'abord aux sommets, puis, peu à peu, sur tout l'ensemble ; elle est dégradée à partir des sommets, et uniforme sur la partie cylindrique. Enfin, le cône le plus effilé est celui dont la teinte au sommet est la plus foncée.

(1) REBOUL, *C. R.*, t. 155, p. 1227, 1912.

L'expérience est concluante et confirme celles de REBOUL ; l'intensité apparente de l'attaque varie dans le même sens que la courbure.

On peut tenter d'expliquer cette expérience de la manière suivante :

Le réactif absorbant rapidement l'acide sulfhydrique rompt l'équilibre gazeux, et produit dans son voisinage immédiat une dépression en gaz sulfhydrique. Les molécules plus éloignées de ce gaz vont par diffusion se diriger vers le dispositif absorbant. Nous pouvons les classer en deux séries : l'une, constituée par les molécules se dirigeant normalement à l'axe du système, et l'autre, par celles se dirigeant parallèlement à cet axe. Considérons, dans le premier cas, les molécules se dirigeant vers deux segments différents de l'axe d'un cône. Elles seront arrêtées par le réactif à des distances différentes ; la densité du sulfure formé, et par suite, l'intensité apparente de l'attaque variera inversement à la distance de la surface de l'axe, c'est-à-dire comme la courbure. Si, au lieu de deux segments de l'axe d'un cône, nous considérons deux segments de l'axe d'un cylindre, il ne doit pas y avoir de différence de teinte entre les deux anneaux cylindriques correspondants. La deuxième série des molécules doit teinter uniformément la surface de chaque cône, et ne pas laisser de trace sur la surface du cylindre.

Un papier réactif devra être considéré comme un volume, limité par deux éléments plans parallèles, reliés par des surfaces à grande courbure.

Expériences à l'état dynamique. - 1^o *Emploi des papiers réactifs.* — Les papiers imprégnés des différents réactifs indiqués précédemment, placés dans un courant gazeux

au 100.000^e, se classent de la même manière : le papier à l'émétique ne réagit pas de façon visible, celui au réactif glycéroferrique verdit à peine après passage de 500 cm³ du mélange gazeux, et celui au sulfate de cuivre se montre un peu moins sensible que les papiers aux sels de plomb.

Les papiers doivent être à peine humectés d'eau, les changements de teinte étant moins visibles quand ils sont trop mouillés.

Dans le tableau suivant sont indiqués, en millimètres cubes, les volumes de gaz sulfhydrique contenus dans le volume gazeux écoulé, au moment où le papier est nettement teinté :

CONCENTRATIONS	1/100,000	1/200,000	1/500,000	1/600,000	1/800,000	1/900,000	1/1,000,000	1/1,200,000
Papier acétate de Pb. . .	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1 à 0.15	0.1 à 0.18	0.1 à 0.2	0.1 à 0.22
Papier nitrate de Pb. . .	0.1	0.1	0.1 à 0.2	—	0.1 à 0.3	—	—	—
Papier acétate de cad- mium.....	0.5	—	0.5	—	—	—	—	—

La régularité des résultats obtenus avec le papier à acétate de plomb montre que ce dispositif peut servir de moyen de dosage de traces d'acide sulfhydrique dans l'air.

Le papier à l'azotate de plomb est un peu moins sensible que le précédent. La tache obtenue sur un papier à l'acétate est, en effet, extrêmement courte, ce qui

montre que l'absorption du gaz est presque instantanée ; avec l'azotate, la réaction est moins rapide, ainsi que l'indique, dans les mêmes conditions, le plus grand étalement de la teinte obtenue.

L'expérience faite en mettant dans le tube laboratoire, au lieu de papier, une trainée de poussière d'acétate de plomb ou d'azotate, donne lieu aux mêmes constatations.

Nous avons pensé augmenter la sensibilité des papiers en faisant apparaître la tache de sulfure de plomb au milieu d'une bande de papier. Pour cela, le tube laboratoire est remplacé par un dispositif d'ajutage tel que le courant gazeux frappe normalement le papier détecteur. La tache obtenue est toujours assez étalée, et son apparition correspond sensiblement aux quantités que décelait l'autre procédé. Les résultats ne sont pas améliorés en imbibant d'une solution de soude à 20 % la bande de papier, et en la traitant par l'acétate de plomb après l'avoir soumise à l'action du courant gazeux.

2° *Emploi des réactifs en solution.* — Nous classerons en deux séries les réactifs étudiés :

- a) Les réactifs minéraux en solution à 10 % : sulfate de cuivre, azotate d'argent, sous-acétate de plomb acétate de cadmium et solution titrée d'iode ;
- b) Les réactifs donnant lieu à coloration caractéristique.

a) En utilisant le dispositif de barbotage décrit aux généralités, on voit se manifester la réaction par la formation d'un anneau coloré à l'intérieur du tube plongeant au niveau que mouille le liquide.

Le tableau suivant indique les résultats obtenus pour un mélange à la concentration de 1 pour 100.000 :

	Temps nécessaire à la formation de l'anneau coloré	
Sulfate de cuivre.	20'	Après 40' du passage du courant gazeux, les pré- cipités sont nettement visibles dans les solu- tions.
Azotate d'argent	15-20'	
Sous-acétate de plomb	10-15'	
Acétate de cadmium	25'	

Pour des dilutions plus grandes, au 100.000^e par exemple, la formation de ces anneaux et des précipités est extrêmement incertaine. Nous en verrons la raison plus loin.

La méthode classique de dosage de l'acide sulfhydrique au moyen d'une solution titrée d'iode ne peut servir avec le dispositif que nous utilisons. Il y a, en effet, entraînement de l'iode contenu dans la solution, même quand le courant gazeux a une faible vitesse. Nous avons constaté, en outre, que les résultats de différents essais effectués au 100.000^e n'étaient pas concordants. Ce mode de dosage est donc illusoire dans les conditions envisagées.

b) Réactifs colorés. Le nitroprussiate de sodium en solution est un réactif classique de l'acide sulfhydrique, sous l'action duquel il donne une coloration carmin. Cette réaction a également lieu en solution ammoniacale.

Nous n'avons pu, avec ce réactif, obtenir aucune coloration après une heure de passage d'un mélange gazeux au 100.000^e.

En utilisant une solution de chlorhydrate de para-

phénylène-diamine oxydée ultérieurement par une solution diluée de chlorure ferrique, d'autres essais, effectués dans les mêmes conditions de concentration gazeuse, pour obtenir la thionine ou violet de Lauth, n'ont pas été plus heureux.

Une solution au 1/50.000^e d'un mélange équimoléculaire de diméthylaniline et de sulfate de dyméthylparaphénylène-diamine, traitée comme la précédente pour obtenir du bleu de méthylène, n'a pas donné de meilleurs résultats.

En l'absence d'acide sulfhydrique, il se forme, par oxydation, du vert de Bindschedler, et les teintes vert ou bleu extrêmement diluées, seules et *a fortiori* mélangées, sont très difficiles à distinguer.

Nous avons toujours constaté que 24 heures après le début d'une expérience, les flacons ne contenaient plus d'acide sulfhydrique en quantité décelable. A quoi attribuer cette disparition et quelles conclusions en tirer pour nos essais ?

Le gaz peut être adsorbé par la paroi des flacons, absorbé par les caoutchoucs, détruit par le mercure ou par oxydation.

Influence des parois. — L'adsorption par les parois est bien difficile à mettre en évidence ; cependant, elle intervient nettement, et c'est au début d'une série d'expériences qu'elle se manifeste. On constate, en effet, quand on cherche à réaliser, dans des flacons nouvellement nettoyés et séchés, des atmosphères très diluées, au 100.000^e par exemple, que la concentration en gaz sulfhydrique est inférieure aux prévisions. On n'obtient le résultat

cherché qu'après deux ou trois essais. Les parois peuvent alors être considérées comme saturées, car des atmosphères extrêmement diluées, au 1.000.000^e par exemple, sont obtenues par l'apport du volume de gaz calculé.

Influence du mercure. — Le mercure est sans action sur le gaz sulfhydrique sec. Par contre, en présence d'humidité, le métal est toujours attaqué, et ceci se manifeste par une pellicule noire à sa surface.

Cette action a été signalée par quelques auteurs, en particulier par W. TRAVERS ⁽¹⁾. Ne pouvant éviter la présence de l'humidité dans l'air, le mercure est évacué rapidement du flacon pour diminuer le temps de son action sur le gaz.

Influence des caoutchoucs. — Les flacons sont reliés par des tubes en caoutchouc, en mettant les tubes de verre au contact l'un de l'autre. Mais 100 cm³ de caoutchouc dissolvant 273 cm³ de gaz sulfhydrique à 20°, d'après VENABLE et FUWA ⁽²⁾, la moindre surface de contact peut avoir une grande influence. Un grand nombre d'expériences à blanc ont montré que le gaz qui pouvait être absorbé ne se dégageait pas spontanément.

Influence de l'oxydation. — L'acide sulfhydrique s'oxyde assez rapidement dans l'air humide ou en solution. Cette question a été étudiée par POLLACCI ⁽³⁾, qui attribue cette oxydation surtout à la présence de l'ozone dans l'air, et note que le terrain ultime de l'oxydation est l'acide sulfurique.

Nous avons cherché à nous rendre compte de l'impor-

(1) W. TRAVERS, *Study of gases*, p. 52, 1901. — Mac Millan et C^e, édit., London.

(2) VENABLE et FUWA, *Chim. et Industr.*, t. 82, p. 863, 1922.

(3) POLLACCI, *Monit. Scient.* (4), t. 22, p. 373, 1908.

tance de ce phénomène d'oxydation en éliminant les autres causes d'erreur.

Pour cela, des ampoules de 250 cm³ à prélèvement gazeux, soigneusement lavées et séchées, et dont les dernières eaux de lavage ne présentent pas la réaction des sulfates, sont vidées à la pompe de Gaiffe, puis scellées. Leur extrémité, marquée d'un trait de lime, est cassée dans un flacon contenant une atmosphère connue en gaz sulfhydrique. L'ampoule remplie du mélange gazeux est scellée à nouveau et mise à l'abri de la lumière. Pour vérifier ultérieurement la présence du gaz sulfuré dans cette ampoule, elle est vidée à la trompe à eau, et le courant gazeux vient frapper un papier à acétate de plomb au moyen du dispositif d'ajutage déjà décrit.

On constate ainsi, après 24 heures, la présence d'une faible trace d'acide sulfhydrique dans l'ampoule qui en contenait primitivement 1 pour 100.000. De plus, l'ampoule étant rincée avec le minimum d'eau, le liquide présente la réaction caractéristique de l'acide sulfurique.

Après 48 heures, avec la même concentration de gaz, la réaction des sulfates subsiste seule.

Le même résultat s'obtient dans les mêmes conditions au bout de huit jours, avec un mélange gazeux au 25.000^e.

Cette oxydation explique que l'analyse d'un mélange gazeux, où l'odorat décelait l'acide sulfhydrique, puisse ne pas confirmer la présence de ce gaz.

Conclusions. — Il ressort de cette étude que l'emploi de papiers imprégnés d'acétate de plomb peut donner des indications rapides en faisant des essais statiques. Avec une certaine habitude, ils peuvent renseigner sur l'ordre de grandeur de la teneur de l'air en acide sulfhydrique.

L'odorat d'une personne exercée peut d'ailleurs rendre les mêmes services.

Le gaz étudié réagit de manière très visible sur des objets en cuivre ou en laiton à des teneurs inoffensives pour l'homme.

La méthode dynamique permet, dans les conditions de nos essais, de déterminer le volume gazeux contenant soit 0 mm³ 1, soit 3 mm³ de gaz sulfhydrique, suivant qu'on utilise le papier à l'acétate de plomb ou une solution de ce sel.

Les réactifs colorés sont trop peu sensibles et trop infidèles pour être employés dans les cas envisagés.

Enfin, les dernières remarques faites sur l'oxydation de l'acide sulfhydrique montrent que, d'une part, les sensibilités indiquées sont certainement trop faibles, le titre des atmosphères des flacons décroissant légèrement pendant la durée d'une expérience et que, d'autre part, une recherche de trace d'acide sulfhydrique dans l'air doit être faite, autant que possible, sur place, pour que le résultat trouvé ait quelque valeur.

CHAPITRE VI

RECHERCHE DE TRACES DE PHOSPHURE D'HYDROGÈNE DANS L'AIR

Les analogies que présentent les phosphure et arséniure d'hydrogène gazeux font que ces deux gaz ont souvent été étudiés simultanément, surtout dans les cas de recherche de faibles quantités.

Les réactions principalement utilisées dans ce but sont celles du phosphure d'hydrogène sur des solutions aqueuses de chlorure mercurique et d'azotate d'argent.

L'étude de la première de ces réactions fut faite par ROSE ⁽¹⁾, qui attribua au précipité jaune, formé dans certaines conditions, la formule $\text{PHg}^3\text{Cl}^3, \frac{3}{2}\text{OH}^2$. Plus récemment, LEMOULT ⁽²⁾ trouva à ce même précipité la composition PHg^3Cl^3 , qui fut confirmée dernièrement par MOSER et BRUCKL ⁽³⁾. Ces auteurs obtiennent le précipité, étudié par LEMOULT, en mettant en suspension du phosphure de mercure noir, de formule P^2Hg^3 , dans une solution aqueuse de sublimé. Dans l'action directe du gaz sur du sublimé en solution aqueuse, alcoolique ou étherée, ils observent la formation d'un précipité mal défini de couleur vert sale, brun ou rouge orangé.

Ce furent MAYENÇON et BERGERET ⁽⁴⁾ qui, en 1874,

(1) ROSE, *Pogg. Ann.*, t. 40, p. 75 et 87, 1837.

(2) LEMOULT, *C. R.*, t. 145, p. 1175, 1907.

(3) MOSER et BRUCKL, *Zeit. anorg. Chem.*, t. 121, p. 73, 1922.

(4) MAYENÇON et BERGERET, *C. R.*, t. 79, p. 118, 1874.

proposèrent la détection du phosphore ou de l'arséniure d'hydrogène au moyen d'un papier imprégné de sublimé, qui prend une teinte jaune sous l'action de ces gaz.

Depuis, un très grand nombre d'auteurs ont employé ce mode de recherche. On doit, en particulier, à CRIBIER ⁽¹⁾ une bibliographie très complète de cette question. Cet auteur réussit à rendre ce procédé beaucoup plus sensible, grâce à la technique suivante :

Le papier, après avoir subi l'action du gaz, est trempé dans une solution d'iodure de potassium, puis lavé à l'eau. La teinte jaune, prise sous l'action du phosphore ou de l'arséniure d'hydrogène, devient alors orangé ou brun-rougeâtre, c'est-à-dire beaucoup plus visible.

L'azotate d'argent a été utilisé en solution, notamment par KURSKOW et URASOW ⁽²⁾, pour le dosage du phosphore d'hydrogène.

GUTZEIT ⁽³⁾ préconisa, pour la recherche de ce gaz, un papier imprégné de cette solution aqueuse d'azotate d'argent.

L'action du phosphore et de l'arséniure d'hydrogène sur des solutions d'iodomercurate de potassium fut étudiée par LEMOULT ⁽⁴⁾.

Enfin, certains auteurs s'attachèrent particulièrement au dosage du phosphore d'hydrogène mélangé à l'acétylène ou à l'hydrogène.

Dans le premier de ces mélanges, PERKS ⁽⁵⁾ dose, après combustion, le phosphore d'hydrogène sous forme d'acide

(1) CRIBIER, *Thèse pharmacie*, Juillet 1921.

(2) KURSKOW et URASOW, *Zeit. an. Chem.*, t. 123, p. 89, 1922.

(3) GUTZEIT, *Pharm. Zeit.*, p. 263, 1879.

(4) LEMOULT, *C. R.*, t. 139, p. 478, 1904.

(5) PERKS, *Analyt.*, t. 49, p. 32, 1924.

phosphorique; MAURICHEAU BEAUPRÉ ⁽¹⁾ recherche l'acide phosphorique formé dans les mêmes conditions en utilisant la propriété que présentent, selon lui, les vapeurs de cet acide de dépolir le verre en fusion.

Dans l'hydrogène, la recherche du phosphure d'hydrogène est faite par DUSART ⁽²⁾ au moyen de la coloration verte que ce gaz communique à la flamme de l'hydrogène. Ce procédé, employé sous le nom de méthode de DUSART et BLONDLOT ⁽³⁾, pour les recherches toxicologiques, a été confirmé par différents auteurs, en particulier par LEMKES ⁽⁴⁾.

Nous avons repris l'étude systématique de la sensibilité au phosphure d'hydrogène des papiers imprégnés de solutions à 10 % : d'azotate d'argent, de sublimé, de sulfate de cuivre, d'iodomercurate de potassium de composition $I^2Hg, 3IK$ et d'une solution concentrée d'acide sélénieux.

Expériences à l'état statique. — Le papier au sulfate de cuivre ne décèle rien au bout de deux heures dans une atmosphère au 100.000^e. Il commence à noircir après 30 minutes d'immersion dans une atmosphère au 1.000^e.

Un papier imprégné d'une solution d'iodomercurate de potassium ne prend aucune coloration après une heure d'exposition dans une atmosphère au 100.000^e. On observe une teinte orangée, au bout de 20 à 25 minutes, dans un mélange gazeux au 4.000^e.

Au sein d'un mélange au 100.000^e, le papier à l'azotate d'argent noircit en quelques secondes; celui au sublimé

(1) MAURICHEAU BEAUPRÉ, *C. R.*, t. 142, p. 1206, 1906.

(2) DUSART, *C. R.*, t. 43, p. 1126, 1856.

(3) BLONDLOT, *C. R.*, t. 52, p. 1197, 1861.

(4) LEMKES, *Journ. Phys. et Chim.*, t. 15, p. 177, 1917.

jaunit en 20 minutes. Toutefois, après 1 minute de séjour dans ce milieu, ce papier, encore blanc, traité suivant le procédé indiqué par CRIBIER, montre une teinte jaune très nette; après 3 à 4 minutes et dans les mêmes conditions, il est coloré en orangé.

A cette même concentration, un papier imprégné d'une solution saturée d'anhydride sélénieux devient brun-rougeâtre au bout de 20 minutes. Une solution moins concentrée donne un papier moins sensible.

Les résultats obtenus à des concentrations variant de 100.000^e au 1.000.000^e, avec les papiers à l'azotate d'argent, au sublimé, et au sublimé sensibilisé, sont rassemblés dans le tableau suivant :

CONCENTRATIONS	1/100.000	1/300.000	1/500.000	1/1.000.000
Papier à l'azotate d'argent.	qq. sec.	30"	1'	2'
Papier au sublimé.....	20'	1 heure	—	—
Papier au subl. sensibilisé.	1'	—	8-10'	15-20'

Au point de vue sensibilité, le papier à l'azotate d'argent se classe donc le premier, mais il n'est pas spécifique, alors que celui au sublimé sensibilisé, qui le suit de peu, permet de caractériser le phosphure d'hydrogène dans des mélanges gazeux, en l'absence d'arséniure d'hydrogène.

L'odeur du phosphure d'hydrogène devient imperceptible quand sa concentration atteint 1 pour 50.000 environ.

Expériences à l'état dynamique. — Nous avons rapporté les résultats obtenus avec les différents papiers désignés ci-dessus dans le tableau suivant, dans lequel les premières colonnes indiquent les temps d'apparition des

teintes aux différentes concentrations et les deuxièmes, les volumes du gaz qui ont déterminé la teinte observée.

CONCENTRATIONS	1/100.000		1/300.000		1/500.000		1/1.000.000	
<i>Papiers :</i>		mm ³		mm ³		mm ³		mm ³
Azotate d'argent.....	50"	0,15	1'5"	0,06	1'30"	0,06	3'	0,05
Sublimé.....	12'	2.	43'	2,5	90'	3.	180'	3.
Sublimé sensibilisé.....	1'30"	0,2	—	—	6'	0,22	10-12'	0.2
Anhydride sélénieux.....	20-25'	4-5	—	—	—	—	—	—

Le papier à l'azotate d'argent et celui au sublimé, traité ensuite selon le procédé de CRIBIER, sont donc extrêmement sensibles, et permettent de doser des traces de phosphure d'hydrogène dans l'air.

En solution, au moyen du dispositif décrit initialement, l'azotate d'argent dénonce, par un anneau noir brillant sur la paroi interne du tube plongeant, l'action de 0 mm³ 2 de phosphure d'hydrogène.

Dans les mêmes conditions expérimentales, le sublimé est plus sensible que sur papier, l'anneau jaune formé étant plus visible sur le verre. Ce précipité est net après passage de 0 mm³ 5 de gaz phosphoré.

Ces résultats, confirmés par des expériences dans lesquelles la concentration variait du 100.000^e au 500.000^e, montrent que ce dispositif permet le dosage de traces de phosphure d'hydrogène dans l'air.

Quand on fait agir assez longtemps le courant gazeux sur une solution de sublimé, il se forme dans le liquide un précipité que nous avons pensé utiliser pour le dosage de quantités plus importantes de phosphure d'hydrogène. Ceci nous a conduit à étudier ce précipité et les conditions de sa formation.

Étude de la réaction du phosphore d'hydrogène sur le sublimé en solution. — Le phosphore d'hydrogène fournit avec le sublimé en solution aqueuse un précipité dont la couleur et la constitution varient suivant les quantités en présence, ainsi que l'ont établi un certain nombre d'auteurs.

Nous avons repris cette question en opérant de la façon suivante, avec l'appareil représenté ci-contre.

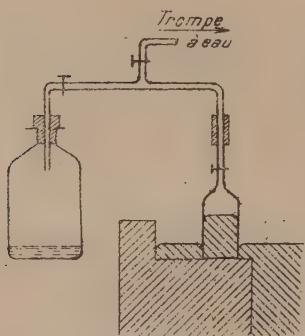


Fig. 4.

Un flacon d'un litre environ dans lequel on a réalisé un vide partiel, et contenant un poids connu de sublimé dissous dans l'eau, est relié par un tube portant un robinet à une cloche à gaz placée sur la cuve à mercure et renfermant un certain volume de phosphore d'hydrogène. Par le jeu des robinets, on laisse pénétrer lentement le gaz dans le flacon que l'on agite constamment, pour éviter

un excès local du gaz par rapport au réactif. Quand la cloche est remplie de mercure, on y introduit plusieurs fois de l'air, de manière à entraîner le gaz qui pourrait rester dans le tube de communication. On ferme les robinets, puis on sépare le flacon que l'on agite encore quelques instants.

Il y a, dans cette opération, certaines précautions à prendre. Le phosphore d'hydrogène sec « non spontanément inflammable » s'enflamme spontanément par variation de pression trop brusque dans l'air, ainsi que l'ob-

servait déjà HOUTON DE LABILLARDIÈRE (1) en 1817. On arrive à éviter cette combustion en ne laissant arriver le gaz que très lentement après barbotage dans une goutte d'eau placée au-dessus du robinet de la cloche. Si les premières bulles gazeuses brûlent, il est inutile de continuer : il en sera ainsi des suivantes jusqu'à épuisement de l'oxygène du flacon. On peut vraisemblablement attribuer ce fait à la formation de traces de vapeur de phosphure liquide.

Suivant les quantités relatives de gaz et de sublimé en présence, la réduction est poussée plus ou moins loin. Pour des volumes croissants de gaz, par rapport à une même quantité de sublimé, le précipité obtenu est d'abord blanc, puis jaune, puis orangé. Quand la solution ne contient plus de sublimé, l'action se poursuit, mais beaucoup plus lente, sur le précipité. Sa couleur devient brun-rouge, verdâtre, puis noire, avec production finale de mercure métallique. Tant qu'il reste du sublimé en solution, on n'y trouve pas d'acide oxygéné du phosphore ; à partir du moment où le gaz ne réagit plus que sur le précipité formé, celui-ci tend vers la composition Hg_3P_2 qui est facilement décomposée par l'eau, en donnant des acides oxygénés du phosphore et du mercure.

Nous n'envisagerons que l'action du phosphure d'hydrogène sur un excès de sublimé en solution.

Nous avons analysé, dans chaque cas envisagé, le liquide et le précipité formé dans ces réactions.

Dans la solution, l'acide libre est dosé à la soude en présence d'hélianthine, le mercure à l'état de sulfure, et

(1) HOUTON DE LABILLARDIÈRE, *J. Pharm. Chim.*, t. 3, p. 454, 1817.

le chlore total à l'état de chlorure d'argent. Nous avons constaté que le liquide ne contenait que de l'acide chlorhydrique libre et du sublimé, mais pas trace d'acide phosphorique.

Le précipité recueilli, lavé sur double filtre taré, est séché dans le vide phosphorique, puis pesé. En traitant une partie de ce précipité par la potasse, le mercure est libéré et dosé à l'état métallique; le chlore est pesé sous forme de chlorure d'argent. Dans une autre portion oxydée par l'acide azotique, on dose le phosphore sous forme de pyrophosphate de magnésium, après l'avoir rassemblé par le réactif molybdique, et dans la solution restante on précipite le mercure par l'acide sulfhydrique, ce qui permet de contrôler le dosage précédent.

La proportion de phosphore contenu dans les différents précipités que nous avons analysés était de 3 à 4 % environ. Les erreurs d'analyse, prenant dans ces déterminations une grande importance, nous avons préféré ne pas tenir compte des résultats trouvés pour cet élément.

Dans le tableau suivant sont rassemblés les chiffres de quelques-unes de nos expériences :

Sublimé utilisé	Volume du P _H en cm ³	CH libre dosé en cm ³	CH Rapport PH ₃	Sublimé restant en solution	Poids du précipité théorique P(HgCl) ₂	Poids du précipité	Sa teneur (%)		Teneur (%) du précipité théorique		Couleur des précipités
							en Cl.	en Hg.	en Cl.	en Hg.	
0 ^{re} 837	22.1	64.	2.91	Trace	0 ^{re} 728	0 ^{re} 736	13.9	81.2	14.4	81.4	Orangé.
1.224	18.3	53.8	2.94	0 ^{re} 428	0.602	0.716	16.1	79.8			Jaune.
4.067	18.6	54.	2.90	3.2095	0.612	0.734	16.	79.6			Jaune très pâle.
3.116	21.4	64.1	3.	2.058	0.775	0.946	17.	80.			Jaune très pâle.
1.817	17.6	53.	3.	1.027	0.579	0.678					Jaune (1).

(1) Cette expérience a été faite avec un mélange contenant 16 cm³ 8 d'acétylène,

L'examen du tableau montre que la couleur, le poids et la composition du précipité varient suivant les quantités relatives en présence, et que l'obtention d'un précipité de couleur orangée et de composition PHg^3Cl^3 nécessite la mise en présence avec précautions de quantités théoriques. En opérant sur des solutions de chloromercure de potassium, on obtient des résultats identiques et qui diffèrent nettement de ceux indiqués par LEMOULT⁽¹⁾, MOSER et BRUCKL⁽²⁾.

Toutefois, il y a lieu de remarquer que le rapport du volume gazeux de l'acide chlorhydrique, dosé à la soude en présence d'hélianthine, au volume de phosphore d'hydrogène mis en jeu est constant et égal à 3 aux erreurs d'expériences près. La même observation fût faite par DUMAS⁽³⁾ en 1826. Nous avons basé sur cette remarque une méthode rapide de dosage de l'hydrogène phosphoré en présence de gaz qui ne modifient pas, soit par eux-mêmes, soit par leur action sur le sublimé, l'acidité de la solution. Ainsi, la dernière expérience, indiquée dans le tableau précédent, fut faite avec un mélange gazeux formé de phosphore d'hydrogène, d'air et de 16 cm³ 8 d'acétylène.

Le mode opératoire à suivre, pour exécuter rapidement ce dosage, est décrit ci-après :

Sur la cuve à eau, prélever dans un flacon de 125 cm³ plein d'eau distillée, 100 cm³ du mélange gazeux ; y introduire du sublimé solide contenu dans un petit tube de 25 millimètres de long, de 5 à 7 millimètres de diamètre,

(1) LEMOULT, *Loc. Cit.*

(2) MOSER et BRUCKL, *Loc. Cit.*

(3) DUMAS, *An. Chim. Phys.* t. 31, p. 113, 1826.

et fermé à une extrémité. La quantité de sublimé utilisée doit être en excès par rapport à la quantité supposée de phosphure d'hydrogène dans le mélange. Le sublimé se dissout, il se forme un précipité qui est filtré, puis lavé. Dans le liquide on dose volumétriquement l'acide libre en présence d'hélianthine. Si n est le nombre de centimètres cubes de la solution décimormale de soude employé, le volume correspondant de phosphure d'hydrogène à 15° sous 760 millimètres sera :

$$n \frac{22.400}{10.000} \frac{288}{273} \frac{1}{3} = n \times 0,784 \text{ cm}^3$$

Avec une solution centinormale de soude, les dosages peuvent être poussés jusqu'aux teneurs de l'ordre de 0,5 % en volume. L'erreur peut alors atteindre 5 % du volume propre du phosphure d'hydrogène, comme le montre le tableau suivant où sont comparés, pour deux analyses, les résultats obtenus avec ce procédé de dosage, et ceux que donne la méthode de séparation des gaz à l'air liquide.

Prélèvement gazeux	Volume de solution titrée de soude utilisé $\frac{N}{10}$	n 0,784	PH ³ %	PH ³ % trouvé par l'autre procédé
100 cm ³	1.6	1.25	1.25	1.28
83 cm ³	1.36	1.06	1.28	1.21

Pour des teneurs plus faibles, les dosages peuvent se faire par comparaison avec des flacons témoins préparés avec des mélanges de concentration connue en phosphure d'hydrogène. Cette échelle de comparaison s'étend

dra du 10.000^e au 70.000^e, concentration pour laquelle le louche obtenu devient imperceptible. Les témoins se conservent mal au jour; à l'abri de la lumière ils restent comparables à eux-mêmes plusieurs semaines.

Conclusions. — De cet exposé, nous pouvons conclure que la recherche de traces d'hydrogène phosphoré dans l'air, en l'absence d'arséniure d'hydrogène, peut se faire à l'état statique au moyen de papiers imprégnés d'azotate d'argent ou de sublimé; ce dernier papier peut être rendu plus sensible par le procédé CRIBIER. Cette méthode donnera une indication rapide sur la concentration de ce gaz dans l'atmosphère étudiée.

La méthode dynamique permet de fixer avec plus de précision la composition du mélange gazeux en utilisant, soit les papiers, soit les solutions d'azotate d'argent ou de sublimé.

Pour des concentrations plus importantes, la méthode que nous indiquons, par sa simplicité d'application et sa fidélité dans les conditions fixées, peut rendre des services pour le dosage du phosphore d'hydrogène dans un mélange gazeux comprenant, par exemple, de l'acétylène.

CHAPITRE VII

RECHERCHE DE TRACES D'HYDROGÈNE ARSÉNIÉ DANS L'AIR

La détection de l'hydrogène arsénié dans l'air est un problème qui a été très étudié en raison de la toxicité de ce gaz.

En 1874, MAYENÇON et BERGERET ⁽¹⁾ proposent le papier imbibé d'une solution de sublimé pour la recherche de l'arséniure d'hydrogène. Ils constatent que la réaction se manifeste sur le papier par une tache jaune et que cette teinte est visible pour une quantité de gaz correspondant à 0 gr. 000015 d'arsenic. Ces auteurs admettent que la réaction en solution aqueuse a lieu suivant l'équation :



Cette conclusion est un peu différente de celle de ROSE ⁽²⁾. Cet auteur avait en effet trouvé, en 1840, que le précipité initial était comparable à celui qu'on obtient dans ces conditions avec le phosphure d'hydrogène, mais

(1) MAYENÇON et BERGERET, *Loc. Cit.*

(2) ROSE, *Pogg. Ann.*, t. 51, p. 423, 1840.

que, par la suite, ce précipité se décomposait, au cours du lavage, en mercure, chlorure mercurieux et acide arsénieux.

L'emploi de ce papier réactif a été repris depuis par de nombreux chercheurs, et finalement par CRIBIER ⁽¹⁾ qui réussit à sensibiliser ce détecteur suivant le procédé que nous avons indiqué dans le chapitre précédent. Sa thèse contient la bibliographie complète de cette question.

MOREAU et VINET ⁽²⁾ ont décrit un appareil qui permet de doser des traces d'arséniure d'hydrogène, par examen de l'anneau d'argent qui se forme sous l'action de ce gaz sur une solution d'azotate d'argent contenue dans un tube coudé.

Cette réaction a été également utilisée par KOHN-ABREST et OGIER ⁽³⁾ pour le dosage de l'arséniure d'hydrogène contenu dans l'air à une concentration inférieure au 1.000^e. Ces auteurs ont montré que, par suite de l'oxydation de ce gaz dans l'air, une recherche toxicologique devait avoir lieu sur place pour avoir quelque valeur.

Nous avons repris l'étude systématique des papiers imprégnés de solution à 10 % d'azotate d'argent, de sublimé, de sulfate de cuivre, d'iodomercurate de potassium de formule $I^2Hg, 3IK$ et de ces solutions elles-mêmes.

Expériences à l'état statique. — Les papiers imprégnés de solution de sulfate de cuivre ou d'iodomercurate de

(1) CRIBIER, *Loc. Cit.*

(2) MOREAU et VINET, *C. R.*, t. 158, p. 869, 1914.

(3) KOHN-ABREST et OGIER, *Traité de Chimie toxicologique*, p. 259, 1924, Doin, édit., Paris.

potassium ne décèlent rien après une heure d'immersion dans une atmosphère au 100.000^e.

Dans le tableau suivant sont inscrits les temps nécessaires à l'apparition des teintes caractéristiques avec les différents papiers à diverses concentrations.

CONCENTRATIONS	1/100.000	1/500.000	1/1.000.000
Papier à l'azotate d'argent	qq. sec.	45-50"	2'
Papier au sublimé	1'	rien ap. 15'	
Papier au sublimé sensibilisé	10-15"	1'	2 à 3'

Les conclusions à tirer de l'examen de ce tableau sont les mêmes que celles résultant de l'étude du phosphore d'hydrogène. Le papier le plus intéressant, quoiqu'un peu moins sensible que celui à l'azotate d'argent, est le papier au sublimé traité ensuite par le procédé CRIBIER. La teinte brun-rouge qu'il prend est en effet caractéristique de l'arséniure d'hydrogène en l'absence de phosphore.

L'odorat est un peu moins sensible à l'arséniure qu'au phosphore d'hydrogène et ne perçoit plus rien à la concentration de 1 pour 50.000.

Expériences à l'état dynamique. — Dans les conditions adoptées pour ce genre d'étude, et pour des concentrations variant du 100.000^e au 1.000.000^e, nous avons obtenu avec les papiers réactifs les résultats suivants :

Un papier à l'azotate d'argent décèle, par son noircissement, le passage de 0 mm³ 05 d'arséniure d'hydrogène.

Un papier au sublimé jaunit par suite du passage de $0\text{ mm}^3\text{ 2}$ du gaz.

En sensibilisant cette dernière réaction, le papier apparaît teinté après action de $0\text{ mm}^3\text{ 06}$ du gaz étudié, ce qui correspond à environ 0 mmgr. 0002 d'arsenic.

En solution, au moyen du dispositif de barboteur que nous avons décrit, l'azotate d'argent décèle le passage de $0\text{ mm}^3\text{ 1}$ d'arséniure d'hydrogène par la formation d'un anneau noir brillant d'argent, et le sublimé, le passage de $0\text{ mm}^3\text{ 5}$ par l'apparition d'un cerne blanc jaunâtre.

Conclusions. — On peut conclure de ces essais que l'emploi des papiers peut rendre de grands services dans la recherche des traces d'hydrogène arsénié dans l'air. Les papiers à l'azotate d'argent et au sublimé tel quel ou sensibilisé donnent des indications utiles par la méthode statique; par la méthode dynamique, ces réactifs sur papier ou en solution précisent la concentration de ce gaz dans l'atmosphère étudiée.

Si le mélange gazeux contient à la fois du phosphore et de l'arséniure d'hydrogène, il devient difficile de caractériser ces deux gaz, et surtout de les doser. Nous avons recherché une méthode permettant le dosage de ces deux gaz en présence l'un de l'autre, puis nous avons été amené à l'étude analytique d'un mélange plus complexe.

Cette recherche fait l'objet de la deuxième partie de notre travail.

Le tableau suivant résume les résultats trouvés dans la recherche de traces de gaz au moyen de papiers réactifs ou de solutions.

TABLEAU DES CONCLUSIONS

	RÉACTIFS	EXPÉRIENCES à l'état statique Limite de sensibilité	EXPÉRIENCES à l'état dynamique Volume minimum de gaz décelable
1° CHLORE	Papier à l'iodure de potassium amidonné. Papier à la fluorescéine et bromure de potassium Solution d'iodure de potassium amidonné.	1 2.000.000 1 1.000.000 —	0 mm ³ 10 — 0 mm ³ 12 0 mm ³ 3 0 mm ³ 6
2° BROME	Papier à la fluorescéine Solution du réactif CHELLE-DENIGES	1 50.000 —	0 mm ³ 2 concentration limite : 1/400.000. 0 mm ³ 5 susceptible d'une grande précision.
3° ACIDE CHLORHYDRIQUE	Papier au rouge Congo Solution de nitrate d'argent	1 50.000 —	1 mm ³ 2, n'est pas spécifique, mais peut rendre des services. Application de la méthode néphélométrique susceptible d'une grande précision.
4° ACIDE SULFHYDRIQUE	Papier à l'acétate de plomb Papier à l'acétate de cadmium Odorat Solution d'acétate de plomb	1 700.000 1 600.000 1 400.000 au 1 700.000 —	0 mm ³ 1 0 mm ³ 5 2 mm ³ 5

Tableau des Conclusions (suite)

	RÉACTIFS	EXPÉRIENCES à l'état statique — Limite de sensibilité	EXPÉRIENCES à l'état dynamique — Volume minimum de gaz décelable
5° PHOSPHURE D'HYDROGÈNE	Papier au nitrate d'argent.	$> 1/1.000.000$	0 mm ³ 05 n'est pas spécifique.
	Papier au sublimé sensibilisé.	$1/1.000.000$	0 mm ³ 2 spécifique en l'absence d'arséniure d'hydrogène.
	Solution de nitrate d'argent.	—	0 mm ³ 2
	Solution de sublimé.	—	0 mm ³ 5
6° ARSENIURE D'HYDROGÈNE	Papier au nitrate d'argent.	$> 1/1.000.000$	0 mm ³ 05 n'est pas spécifique.
	Papier au sublimé sensibilisé.	$1/1.000.000$	0 mm ³ 2 spécifique en l'absence de phosphure d'hydrogène.
	Solution de nitrate d'argent.	—	0 mm ³ 2
	Solution de sublimé.	—	0 mm ³ 5

DEUXIÈME PARTIE

La caractérisation de l'arséniure d'hydrogène en présence de phosphure d'hydrogène et d'acide sulfhydrique a été étudiée par DOWZARD ⁽¹⁾, et ses résultats furent confirmés par HÉBERT et HEIM ⁽²⁾.

La méthode est basée sur le fait qu'une solution à 15 % de chlorure cuivreux chlorhydrique fixe, d'après ces auteurs, le phosphure d'hydrogène et l'acide sulfhydrique, laissant inattaqué l'arséniure d'hydrogène. Ce gaz est reconnu dans le mélange gazeux, après barbotage dans la solution indiquée, par son action sur un papier imprégné de sublimé. DOWZARD propose, en outre, de faire barboter d'abord le mélange dans une solution d'acétate de plomb pour arrêter l'acide sulfhydrique.

LEBEAU ⁽³⁾ a utilisé, pour doser le phosphure et l'arséniure d'hydrogène en présence l'un de l'autre, la destruction plus facile de ce dernier gaz par la chaleur, puis l'absorption du phosphure d'hydrogène restant par le sulfate de cuivre. A cet effet, le mélange des deux gaz est chauffé dans une cloche courbe sur le mercure pendant un temps relativement court, en cessant l'action de la chaleur dès que le dépôt d'arsenic ne semble plus augmenter.

Ce procédé, qui a l'avantage d'être très rapide, ne peut cependant donner de résultats intéressants lorsqu'il s'agit de déterminations précises.

(1) DOWZARD, *Journ. Chem. Soc.*, t. 79, p. 715, 1901.

(2) HÉBERT et HEIM, *Bull. Soc. Chim.*, (4), t. I, p. 573, 1907.

(3) LEBEAU, *Revue de Métallurgie*, Mémoires, p. 907, 1909.

Dans les recherches que nous avons entreprises visant la séparation de ces deux gaz, nous avons utilisé successivement :

- 1^o la distillation fractionnée ;
- 2^o l'action de la chaleur ;
- 3^o les réactifs chimiques en solution.

Les gaz que nous avons employés ont été préparés et purifiés ainsi :

Acide sulfhydrique. — On l'obtient par l'action de l'acide sulfurique dilué sur du sulfure de fer, et on le recueille dans un flacon par déplacement. Ses principales impuretés, l'oxygène, l'azote et l'hydrogène, sont extraites à la trompe à mercure cependant que l'acide sulfhydrique est condensé par un bain d'air liquide. En portant ensuite le gaz condensé vers -80° on l'extrait à son tour parfaitement sec.

Gaz carbonique. -- Ce gaz est obtenu en introduisant un fragment de neige carbonique dans un flacon plein de mercure. Les traces d'air qu'il peut contenir sont enlevées en opérant comme pour le gaz précédent.

Arséniure d'hydrogène. — Ce gaz se prépare en faisant réagir de l'acide sulfurique dilué sur l'arséniure de zinc. L'air et l'hydrogène qu'il renferme sont éliminés comme dans les deux cas précédents.

Phosphure d'hydrogène. — La méthode de préparation par action de l'eau chlorhydrique sur le phosphure de calcium donne du gaz spontanément inflammable, contenant de l'hydrogène, et est en outre peu rapide et incommode.

Le procédé indiqué par DAVY et étudié par VIGIER ⁽¹⁾, qui consiste à décomposer par la chaleur l'acide phosphoreux cristallisé, est bien préférable. Nous avons reconnu que cette décomposition a lieu dès 225° et, en maintenant la température vers 300°, le dégagement du gaz est très régulier.

Pour une préparation, nous avons opéré sur 42 grammes d'acide phosphoreux cristallisé du commerce, placés dans un ballon muni de deux tubes : l'un aboutissant sur une cuve à eau, l'autre portant un robinet permettant de remplacer l'air de l'appareil par de l'azote.

Le dégagement terminé, il restait dans le ballon 39 grammes d'acide phosphorique sirupeux.

Le gaz fut recueilli dans 9 flacons de 400 cm³ environ. L'analyse des flacons de 4 à 8 inclusivement, renfermant au total 1.815 cm³ de gaz, a montré que les impuretés, représentant 1,75 % du volume gazeux, étaient dues à 1,4 % d'hydrogène et à 0,35 % d'azote.

Le volume total du phosphure d'hydrogène recueilli ramené à 0° - 760 millimètres, fut de 2.470 cm³. La réaction ayant lieu suivant l'équation :



on en conclut que le rendement brut de cette opération fut égal à

$$\frac{2.470}{2.860} = 87 \%$$

d'autre part, la perte en poids du produit correspond très sensiblement au poids du gaz formé.

(1) VIGIER, *Bull. Soc. Chim.*, t. II, p. 125, 1869.

Sa purification est conduite comme pour les autres gaz cités.

Acétylène. — Ce gaz s'obtient en faisant réagir de l'eau sur un fragment de carbure de calcium placé dans une éprouvette sur la cuve à mercure. On le purifie également en le condensant dans l'air liquide et en extrayant les traces d'air et d'hydrogène qu'il peut contenir, puis en l'extrayant lui-même en le portant à la température de — 80° environ.

CHAPITRE VIII

SUR LA SÉPARATION PAR DISTILLATION FRACTIONNÉE DU PHOSPHURE D'HYDROGÈNE DE L'ARSÉNIURE D'HYDROGÈNE

La séparation, par distillation, des deux gaz étudiés conduit à envisager les courbes des tensions de vapeur de ces deux corps.

Si, en effet, il se trouve une zone de température facilement accessible dans laquelle l'un d'eux n'ait plus de tension cependant que l'autre en conserverait une appréciable, on pourrait dans cette zone espérer une séparation de ces deux gaz.

La courbe de tension de vapeur du phosphure d'hydrogène a été établie par STOCK, HENNING et KUSZ ⁽¹⁾, entre -133° et -87° .

La température d'ébullition de l'arséniure d'hydrogène a été fixée par OLSZEWSKI ⁽²⁾ à -55° sous une pression de 760 millimètres de mercure.

Nous avons fait de nouvelles déterminations pour établir les courbes des tensions de vapeur de ces deux composés. Nous exposerons d'abord les méthodes employées pour obtenir les températures convenables, les moyens thermométriques utilisés, puis les résultats obtenus. Enfin, après les conclusions se rapportant directement à notre

(1) STOCK, HENNING et KUSZ, *Zeit. f. Phys.*, t. 4, p. 236, 1922.

(2) OLSZEWSKI, *Philosoph. Magaz. and Jour of Science* (5), t. 39, p. 188, 1895 et *Monatshefte, f. Chem. Akad. d. Wies.*, Wien, V. 5, p. 127, 1884.

étude, nous donnons quelques considérations sur la comparaison des courbes de tension de vapeur de différents gaz.

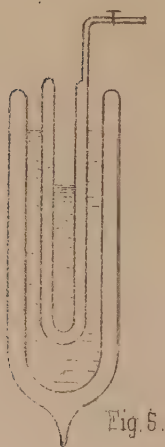
Cryostats utilisés. — On réalise des températures comprises entre 0° et -92° dans un vase Dewar de 500 cm^3 , au moyen d'un mélange acétone-neige carbonique, en mettant plus ou moins de neige. Il est nécessaire d'agiter constamment pour maintenir le bain homogène. Avec un bon vase Dewar la variation de température atteint $0^{\circ}1$ en 10 à 15 minutes.

Nous avons utilisé comme cryostat entre -80° et -150° un appareil construit d'après les indications de WALTERS et LOOMIS ⁽¹⁾. Dans cet appareil, un bain d'éther de pétrole léger, contenu dans un vase Dewar, est re-

froidi au moyen d'un dispositif spécial dans lequel se volatilise de l'air liquide, pendant que la masse est vigoureusement brassée par un agitateur mécanique.

L'obtention d'une température constante et déterminée est assez difficile à réaliser avec ce dispositif. Après essais, nous lui avons préféré le genre de cryostat préconisé par E. CARDOSO ⁽²⁾.

Ce cryostat consiste en un vase à double paroi argentée intérieurement et portant latéralement un tube que l'on relie à une trompe à mercure. Ce vase, contenant de l'éther de pétrole, est plongé dans l'air



(1) WALTERS et LOOMIS, *Am. Chem. Soc.*, t. 47, p. 2302, 1925.

(2) E. CARDOSO, *Journ. Chim. Physique*, t. 13, p. 312, 1915.

liquide ; quand la température est suffisamment abaissée, on fait le vide entre les deux parois du vase intérieur et on remplace le vase de Dewar contenant l'air liquide par un autre préalablement refroidi, pour diminuer le réchauffement par rayonnement. Il y a lieu naturellement d'agiter l'éther de pétrole pour que la température soit uniforme. On obtient avec ce dispositif des variations de températures de l'ordre également de 0°1 en 10 à 15 minutes.

Mesure des températures. — La mesure des températures est faite, soit au moyen d'un thermomètre à isopentane, soit par comparaison avec les tensions de vapeur de gaz purs données par certains auteurs.

Le thermomètre à isopentane est gradué de + 20 à — 200°. Dans la glace fondante, le zéro de l'échelle est en place. A — 187°, il y a moins de 0°5 d'écart avec l'indication que donne un manomètre à méthane étalonné d'après la courbe de KARWATT (1). Enfin, différents points entre — 150° et — 60° sont vérifiés par la concordance des résultats obtenus pour certains gaz avec ceux donnés par différents auteurs. En étudiant en particulier, avec ce thermomètre, la tension de vapeur du gaz carbonique, on la trouve égale à 760 millimètres à — 79°3, soit un écart de 0°8 avec le nombre donné par HENNING (2).

La correction de colonne émergente étant très importante, nous l'avons évitée en prenant des bains suffisamment profonds pour ne pas avoir à l'effectuer.

On peut mesurer également les températures au moyen

(1) E. KARWATT, *Zg. Physik. Chem.*, t. 112, p. 486, 1924.

(2) HENNING, *Zeit. f. Electroch.*, t. 27, p. 494, 1921.

de manomètres tronqués ou à l'air libre enregistrant la tension d'un gaz pur. En se référant à la courbe de tension de vapeur de ce gaz, on en déduit la température. Le principe de tels appareils a été mis en œuvre par STOCK et NIELSEN ⁽¹⁾, qui préconisent une série de gaz pour avoir différentes régions de l'échelle thermométrique.

Nous avons utilisé comme gaz de comparaison l'éthane entre -105° et -150° , d'après la courbe de BURRELL et ROBERTSON ⁽²⁾. Ce manomètre-thermomètre faisant partie d'une série construite au laboratoire. Dans le cas où l'on emploie des manomètres-thermomètres, les extrémités plongeant dans le bain froid sont placées tout près l'une de l'autre et descendent au même niveau.

Mesure des pressions. — La mesure des tensions comprises entre 1 millimètre et 500 millimètres est faite en utilisant un manomètre tronqué; la différence de niveau dans les deux branches est lue sur un papier millimétrique. Les tensions entre 300 et 1.000 millimètres sont mesurées de la même manière, au moyen d'un manomètre à air libre. La différence des mesures de pression atmosphérique faites sur ce manomètre et sur un baromètre Fortin est inférieure à 1 millimètre.

Remplissage des manomètres. — Le manomètre M est relié à une canalisation comprenant un condenseur C et un dispositif desséchant, et aboutissant d'une part à une trompe à mercure, d'autre part, à une cloche à robinet A située sur la cuve à mercure. Le vide étant effectué dans l'appareil, on refroidit le condenseur dans l'air liquide,

(1) STOCK et NIELSEN, *Ber. Chem. Gesell.*, t. 39, p. 2066, 1906.

(2) BURRELL et ROBERTSON, *U. S. Bur. Min. Tech. pap.*, t. 37, p. 1899, 1915.

et laisse alors arriver le gaz introduit préalablement dans la cloche; celui-ci se condense. On remplace alors le bain d'air liquide par un mélange acétone-neige carbo-

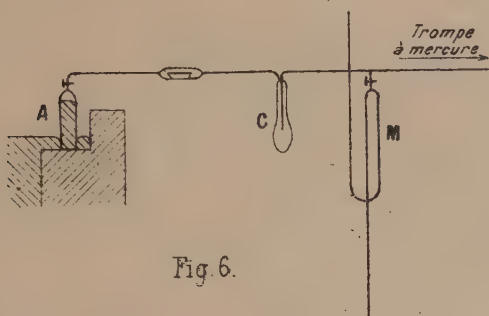


Fig 6.

nique (-90° environ) et on refroidit par l'air liquide le réservoir du manomètre à remplir. Il y a condensation du gaz sec dans le réservoir, qu'on isole alors par un robinet.

Les résultats sont portés sur un papier millimétrique et rapportés à deux axes; en abscisses les pressions, et en ordonnées les températures. Comme échelle, nous prenons le millimètre pour représenter une pression de 1 millimètre de mercure et 2 millimètres pour un degré.

En tenant compte de ce mode de représentation et des appareils de mesure décrits précédemment, on peut admettre que, en fonction des pressions, les températures lues sur les courbes sont exactes à $0^{\circ}5$ près.

La courbe du phosphore d'hydrogène est établie en mesurant la température entre -150° et -105° avec le thermomètre à éthane, puis avec le thermomètre à isopentane entre -105° et -80° .

Pour l'arséniure d'hydrogène, les mesures de températures sont faites de -140° à -90° en comparant avec un manomètre à phosphure d'hydrogène, puis, pour des températures supérieures avec le thermomètre à isopentane.

Dans la zone de températures qui nous occupe plus spécialement, on obtient les résultats suivants :

TEMPÉRATURES	$-12\frac{1}{2}^{\circ}$	-127°	-130°	-135°	-140°	-145°	-150°	-187°
Pressions (PH^3)	63 mm	51	38	23	13	8	4.5	0
en % de Hg (AsH^3)	10	6.5	4.5	2	1	ε	—	0

Il semble donc possible de séparer par ce moyen les deux gaz étudiés, l'arséniure d'hydrogène ayant une tension pratiquement nulle vers -150° .

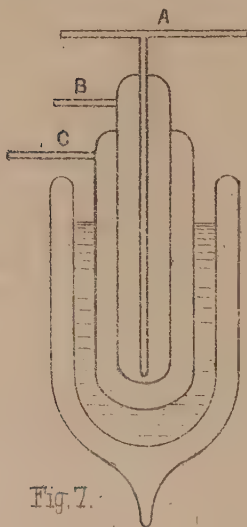


Fig. 7.

Nous avons tenté l'expérience en utilisant le système de double condenseur représenté ci-contre. Le tube A, en relation avec un manomètre à air libre, contient du phosphure d'hydrogène et sert de thermomètre-manomètre. L'enveloppe B est destinée à recevoir le mélange à distiller et pour cela est reliée à une trompe à mercure. L'enveloppe C, en communication également avec une trompe, peut être parfaitement vidée, de manière à réaliser une enceinte de vide autour du mélange contenu

en B. Ceci fait, l'appareil plongé dans l'air liquide se refroidit lentement. Quand la pression, indiquée par le manomètre, est inférieure à 8 millimètres, on extrait le gaz contenu dans l'enveloppe B.

L'expérience faite dans ces conditions, avec un mélange constitué par 8 cm³ 05 de phosphure d'hydrogène et 19 cm³ 35 d'arséniure d'hydrogène, nous a permis, après sept heures, de recueillir 7 cm³ 5 d'un mélange de

PH ³	3 cm ³ 2
AsH ³	4 cm ³ 3

En laissant le manomètre varier seulement de 0 à 5 millimètres nous avons recueilli, en quatre heures, 1 cm³ 1 contenant :

AsH ³	0 cm ³ 51
PH ³	0 cm ³ 58

Le mélange extrait est enrichi en phosphure d'hydrogène, mais, étant donné la durée de l'opération et l'incertitude d'arriver au résultat désiré, nous avons abandonné cette méthode comme impraticable (l'analyse du mélange recueilli fut faite d'après une technique qui sera exposée plus loin).

Ayant établi, pour les deux gaz envisagés, leurs courbes de tensions de vapeur, nous les avons comparées entre elles, suivant une méthode indiquée par BRUYLANTS et V. DEYME ⁽¹⁾. Ces auteurs, dans une étude sur l'hydrogène sélénié, comparent les températures absolues lues sur les courbes de deux gaz, tels que hydrogène sélénié

(1) BRUYLANTS et VAN DEYME, *Bul. Acad. Belg.*, p. 387 et 405, 1922.

et telluré pour des mêmes pressions, et trouvent un rapport constant; de même en comparant les courbes de tension de l'hydrogène sélénié et du sulfure de carbone.

Le rapprochement des courbes du phosphure et de l'arséniure d'hydrogène nous a montré que, dans les mêmes conditions, les rapports de leurs températures absolues pour des mêmes pressions, indiqués dans le tableau I, semblent remarquablement constants.

Poursuivant cette idée, nous avons alors comparé ces deux courbes à celle d'un gaz de la même famille chimique, à l'ammoniac, dont nous avons établi la courbe en utilisant les mêmes appareils. Puis, pour vérifier si ce principe pouvait être d'une application générale, nous avons établi également la courbe de l'hydrogène sulfuré, que nous trouvons très peu différente de celle donnée par STOCK et SOMIESKI ⁽¹⁾, et nous l'avons comparée à celle de l'hydrogène sélénié établie par BRUYLANTS et V. DEYME, puis à la courbe de tension de vapeur d'eau construite en utilisant les données de BROCH ⁽²⁾, calculées d'après les mesures de REGNAULT.

Dans les deux tableaux ci-après sont inscrites les tensions de vapeur admises ou mesurées et les rapports calculés.

L'examen de ces tableaux montre que les rapports envisagés restent sensiblement constants quand on compare (AsH^3) à (PH^3) ou (SeH^2) à (SH^2). Mais il n'en est plus ainsi pour les rapports avec les troisièmes corps

(1) STOCK et SOMIESKI, *Ber. Chem. Gesel.*, t. 56, p. 247, 1923.

(2) BROCH, *Trav. et Mém. du B. I. d. P. et M. I. A.*, p. 33, 1881.

TABLEAU I

pressions en millimètres	AsH ³		TA (AsH ³) TA (PH ³)		PH ³		TA (NH ³) TA (PH ³)		NH ³		TA (NH ³) TA (AsH ³)		
	t°c	T _{abs}	T _{abs}	t°c	T _{abs}	t°c	T _{abs}	t°c	T _{abs}	t°c	T _{abs}	t°c	T _{abs}
10	— 124.	149.	1.143	— 142.7	130.3	1.381	— 93.	180.	1.275	— 93.	180.	1.275	—
50	— 107.5	165.5	1.136	— 127.4	145.6	1.342	— 77.5	195.5	1.181	— 77.5	195.5	1.181	—
100	— 98.2	174.8	1.135	— 119.	154.	1.331	— 68.	205.	1.172	— 68.	205.	1.172	—
150	— 91.9	181.1	1.138	— 114.	159.	1.323	— 62.6	210.4	1.161	— 62.6	210.4	1.161	—
200	— 87.6	185.4	1.137	— 110.1	162.9	1.317	— 58.3	214.7	1.158	— 58.3	214.7	1.158	—
250	— 84.1	188.9	1.135	— 106.7	166.3	1.313	— 54.5	218.5	1.156	— 54.5	218.5	1.156	—
300	— 80.9	192.1	1.136	— 104.	169.	1.311	— 51.5	221.5	1.153	— 51.5	221.5	1.153	—
350	— 78.4	194.6	1.135	— 101.5	171.5	1.306	— 49.	224.	1.151	— 49.	224.	1.151	—
400	— 75.8	197.2	1.137	— 99.5	173.5	1.306	— 46.4	226.6	1.149	— 46.4	226.6	1.149	—
450	— 73.8	199.2	1.135	— 97.5	175.5	1.303	— 44.3	228.7	1.148	— 44.3	228.7	1.148	—
500	— 72.	201.	1.135	— 96.	177.	1.302	— 42.5	230.5	1.146	— 42.5	230.5	1.146	—
550	— 69.8	203.2	1.134	— 94.4	178.6	1.301	— 40.6	232.4	1.143	— 40.6	232.4	1.143	—
600	— 68.	205.	1.135	— 92.5	180.5	1.297	— 38.8	234.2	1.142	— 38.8	234.2	1.142	—
650	— 66.4	206.6	1.134	— 90.9	182.1	1.294	— 37.3	235.7	1.140	— 37.3	235.7	1.140	—
700	— 64.8	208.	1.136	— 89.6	183.4	1.292	— 36.	237.	1.139	— 36.	237.	1.139	—
760	— 63.	210.	1.136	— 88.2	184.8	1.294	— 33.8	239.2	1.139	— 33.8	239.2	1.139	—
800	— 62.	211.	1.136	— 87.3	185.7	1.293	— 32.8	240.2	1.138	— 32.8	240.2	1.138	—

TABLEAU II

PRESSIONS en millimètres	OH ² (1) T _A	$\frac{T_A(OH^2)}{T_A(SeH^2)}$	SeH ² (2) T _A	$\frac{T_A(SeH^2)}{T_A(SiH^2)}$	SiH ² T _A	$\frac{T_A(OH^2)}{T_A(SiH^2)}$
50	311.3				171.7	1.813
100	324.7	1.642	197.	1.097	179.5	1.809
150	333.15	1.642	202.3	1.095	184.7	1.803
200	339.5	1.64	207.	1.095	188.5	1.800
250	344.6	1.639	210.2	1.093	192.2	1.792
300	348.9	1.635	213.3	1.092	195.0	1.786
350	352.6	1.635	215.8	1.091	197.8	1.782
400	356.	1.632	218.1	1.090	200.1	1.777
450	359.	1.625	221.	1.092	202.2	1.775
500	361.7	1.625	222.8	1.091	204.1	1.772
550	364.2	1.625	224.7	1.092	205.7	1.770
600	366.5	1.62	226.7	1.092	207.5	1.766
650	368.7	1.612	228.5	1.093	209.	1.764
700	370.9	1.612	230.	1.095	210.1	1.765
760	373.	1.609	231.9	1.093	212.	1.759
800	374.4	1.606	233.1	1.094	213.	1.757

(1) D'après Broch.

(2) D'après BRUYLIANTS et V. DEYME.

de chaque famille. Dans les mêmes conditions, le rapport $\frac{T_A(\text{OH}^2)}{T_A(\text{NH}^3)}$ varie de 1,595 à 1,559 pour des pressions variant de 50 millimètres à 800.

Le rapport $\frac{T_A(\text{SH}^2)}{T_A(\text{AsH}^3)}$ varie dans le même intervalle de 1,037 à 1,008.

La comparaison des courbes de tension de vapeur ne semble donc donner des chiffres constants que pour les corps ayant des propriétés chimiques très voisines.

Les résultats trouvés sont condensés sur les graphiques ci-joints, ainsi que ceux qui nous ont servi à construire la portion de courbe relative au gaz carbonique pour vérifier un point du thermomètre à isopentane.

PII ³	AsII ³	NII ³	SII ²	SeII ²	CO ²
—88.2	— 63.	—33.8	— 61.2		—79.3
—87.43 ⁽¹⁾	— 55. (2)	—33.36 ⁽¹⁾	— 59.5 ⁽⁶⁾	— 41.2 ⁽³⁾	—78.52 ⁽¹⁾
—86.4 ⁽⁴⁾		—34.6 ⁽⁵⁾	— 59.4 ⁽⁷⁾		—78.46 ⁽⁸⁾

Ces résultats diffèrent peu dans l'ensemble de ceux donnés par les auteurs cités plus haut, sauf pour l'arséniure d'hydrogène, dont le point d'ébullition sous 760 mil-

(1) HENNING, *Zeit. Elektrochem.*, t. 27, p. 494, 1921.

(2) OLSZEWSKI, *Philos. Magazine London* (5), t. 39, p. 188, 1895.

(3) BRUYLANTS et V. DEYME, *Bull. Acad. Belg.*, p. 387 et 405, 1922.

(4) STEELE, Mc INTOSH, ARCHIBALD, *Z. phys. Chem.*, t. 55, p. 129, 1906.

(5) BURRELL et ROBERTSON, *U. S. Bur. Mines. Techn. pap.*, t. 142, p. 14, 1915.

(6) MAASS et Mc INTOSH, *Trans. Roy. Soc. Canada*, (3), t. 8, p. 69, 1914.

(7) STOCK et SOMIESKI, *Ber. Deutsch. Chem. Gesell.*, t. 56, p. 247, 1923.

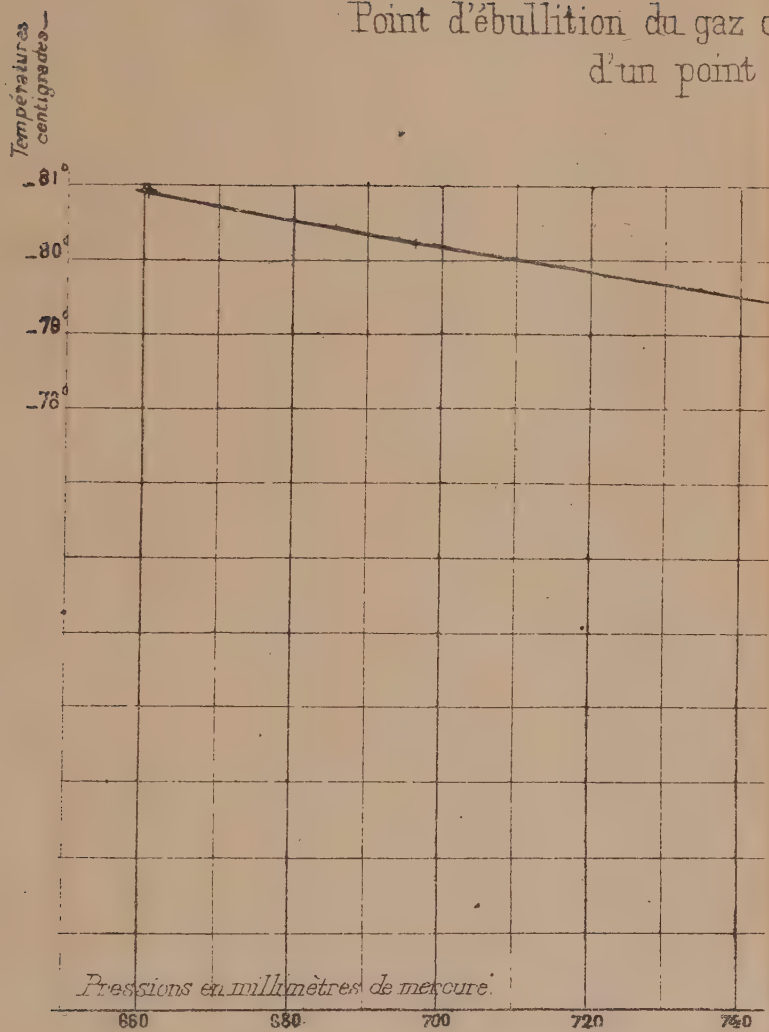
(8) SIEMENS, *Ann. Phys.*, t. 42, p. 871, 1913.

limètres a été fixé à -55° par OLSZEWSKI et que nous trouvons égal à $-63^{\circ} \pm 0^{\circ}5$.

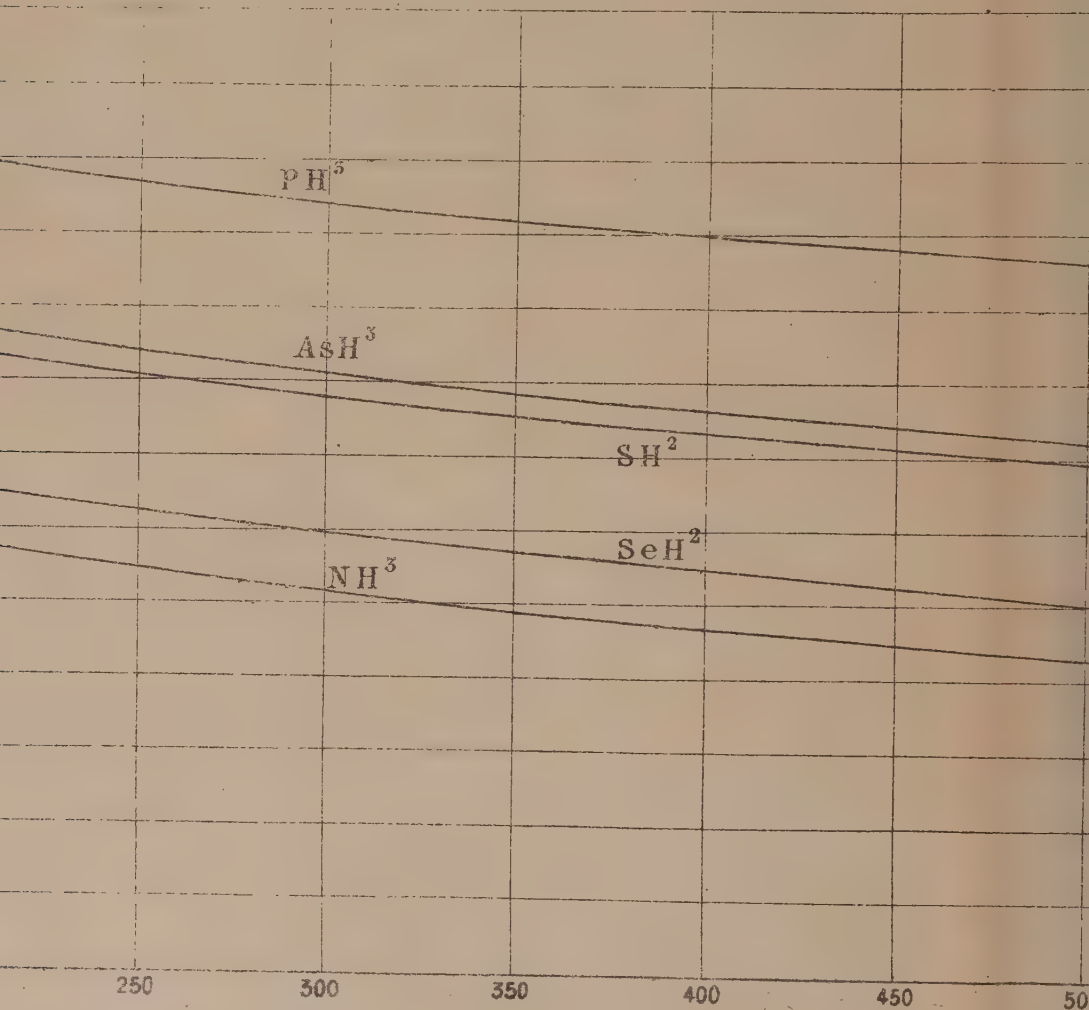
Nous rappelons, dans le tableau précédent, les températures trouvées par différents auteurs et par nous-même, pour lesquelles la tension de vapeur des corps inscrits est égale à 760 millimètres.

Au point de vue particulier de la séparation analytique des phosphure et arséniure d'hydrogène, nous concluons que la distillation fractionnée n'est pas une méthode à retenir.

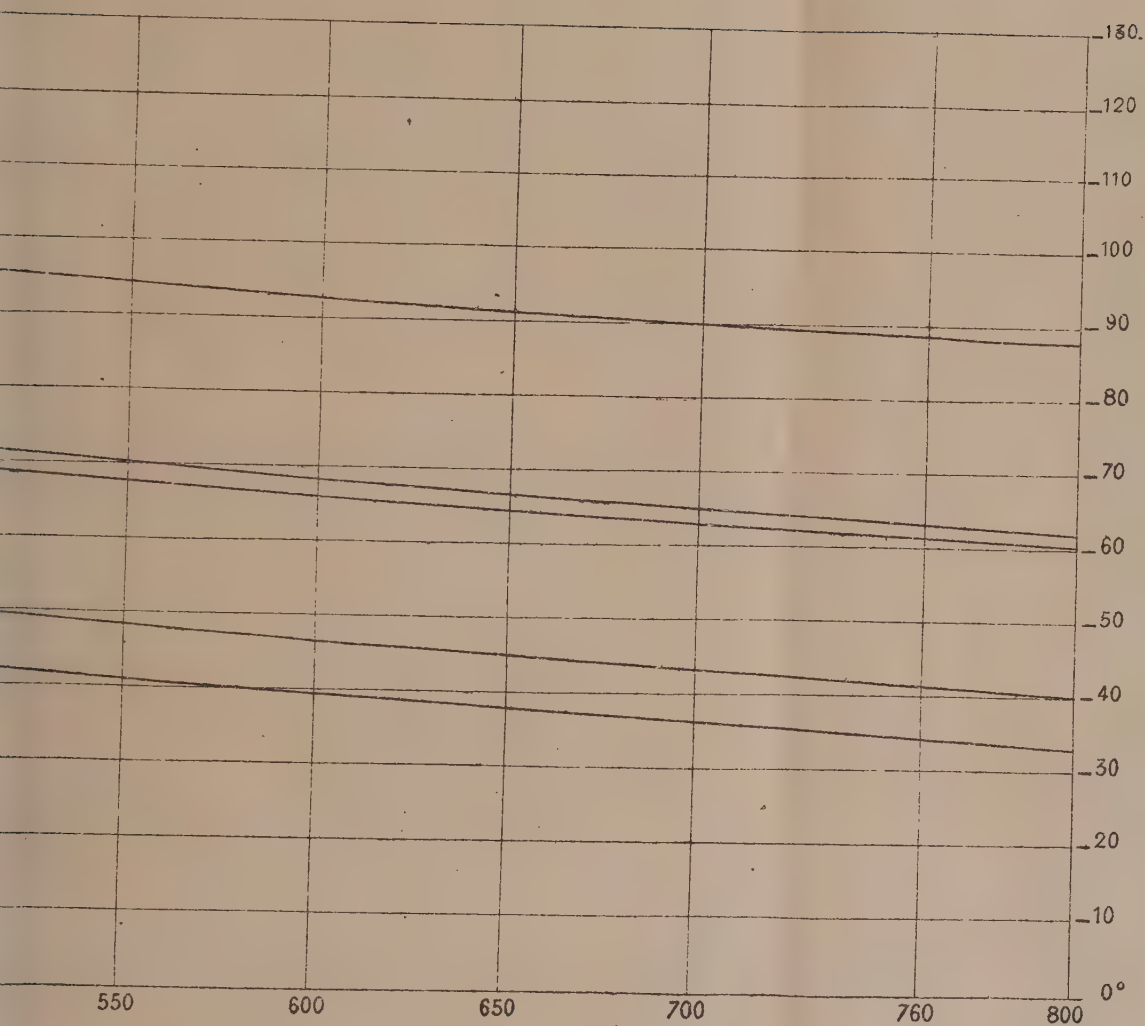
Point d'ébullition du gaz c
d'un point



Courbes des tensions de vapeur de l'hydrogène phosphoreux, de l'hydrogène arsénieux, de l'ammoniac, de l'acide sulfhydrique et de l'acide sélénieux



noré,
ide sélénhydrique.



CHAPITRE IX

ACTION DE LA CHALEUR SUR LE PHOSPHURE ET L'ARSÉNIURE D'HYDROGÈNE

1^o Action sur le phosphure d'hydrogène. — Nous avons étudié l'action de la chaleur sur le phosphure et l'arséniure d'hydrogène en utilisant le dispositif représenté ci-dessous.

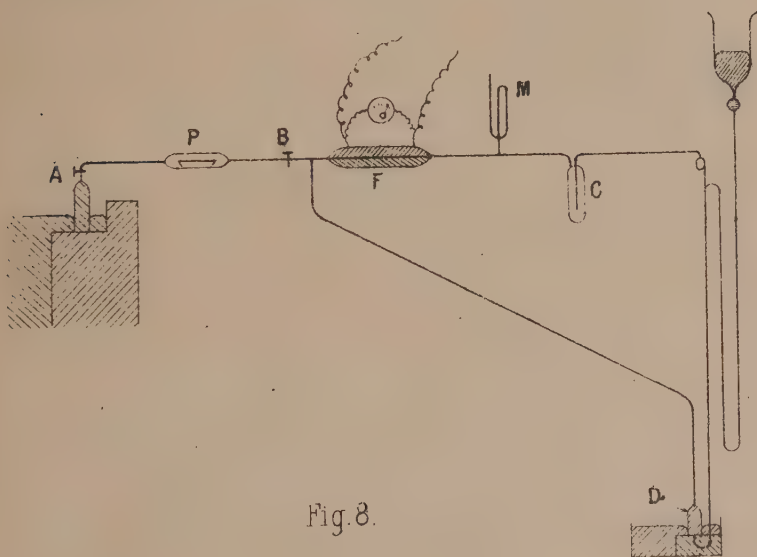


Fig. 8.

Une cloche à robinet A, placée sur la cuve, est reliée à une frompe à mercure par une canalisation comportant

un tube desséchant à anhydride phosphorique P, un robinet B, un four électrique F, un manomètre tronqué M et un condenseur C. En outre, entre le four et le robinet B, s'échappe un tube qui aboutit à une cloche D qui peut se placer au-dessus du tube à dégagement de la trompe.

Le four électrique est constitué par un tube de quartz transparent ($D = 0 \text{ cm } 6$) portant un enroulement de fil nickel-chrome sur 10 à 12 centimètres et calorifugé. Des expériences préliminaires donnent à 5° près en fonction du voltage aux bornes la température atteinte qui sera lue d'après les indications du voltmètre.

Le vide étant réalisé, on introduit dans la cloche A un volume mesuré de gaz qu'on laisse pénétrer dans l'appareil et que l'on condense en C au moyen d'un bain d'air liquide. On extrait à la trompe les impuretés non condensables et leur volume est déduit de celui du gaz introduit.

On ferme le robinet B, puis le four est porté à la température convenable. On met la cloche D en place. Après avoir laissé le gaz se détendre on fait fonctionner la trompe de manière que la vitesse de passage du gaz dans le four soit d'environ 10 centimètres par minute.

Après un certain temps, le gaz soumis à l'expérience est recueilli et on mesure son volume. L'analyse est faite en absorbant le phosphure ou l'arséniure d'hydrogène par le sulfate de cuivre et en brûlant l'hydrogène.

En opérant successivement avec les deux gaz indiqués comme il vient d'être dit, voici les résultats que nous avons obtenus :

a) *Action de la chaleur sur le phosphure d'hydrogène.* --
En plaçant dans le four de la matière inerte, telle que

des fragments de tube de quartz transparent, on constate que le phosphure d'hydrogène n'est pas décomposé à la température de 330° et qu'il l'est très lentement à 365°.

La vitesse de décomposition croît très rapidement avec la température.

Toutefois, même à 1.000°, température extrême que permet le four employé, après un quart d'heure de circulation du gaz, il reste des traces de phosphure d'hydrogène, si l'on en juge par le précipité noir que donne le gaz extrait agité avec une solution de sulfate de cuivre. Cependant la diminution de volume est inappréciable. D'autre part, la quantité d'hydrogène recueilli diffère très peu du volume calculé d'après le volume du gaz phosphoré mis en jeu ; le précipité observé peut être dû à des vapeurs de phosphore entraînées par l'hydrogène.

Quelle que soit la température choisie pour l'expérience, on constate qu'un volume de phosphure d'hydrogène libère un volume et demi d'hydrogène. La décomposition n'a donc lieu que d'une manière et peut se formuler :



Le phosphore se dépose dans la partie froide du tube.

En remplissant le four de gel de silice, ou de charbon de bois préalablement purgé de gaz à la température de 800°, la décomposition du phosphure d'hydrogène a lieu de la même manière dès 250°.

Dans le tableau suivant sont rapportées quelques-unes des expériences d'où nous avons déduit les conclusions ci-dessus.

TABLEAU I

DURÉE de l'essai	TEMPÉRATURE	VOLUME de PH ³ utilisé	AUGMENTATION de volume	PH ³ détruit d'après l'augmentation de volume	PH ³ détruit d'après l'analyse	% PH ³ détruit	OBSERVATIONS
		cm ³	cm ³				
<i>Expériences faites avec le four vide</i>							
2 h.	335°	26.	0. (1)	0.	0.	0.	(1) L'hydrogène a été extrait en maintenant le phosphure d'hydrogène dans un condenseur au moyen d'un bain d'air liquide.
2 h. 10'	365°	26.	0.02 (1)	0.04	—	0.15	
1 h. 40'	380°	27.	0.02 (1)	0.04	—	0.15	
1 h. 20'	425°	27.4	0.3 (1)	0.6	0.6	0.21	
4 h. 35'	490°	25.8	0.6 (1)	1.2	1.22	4.7	
3 h.	550°	29.5	14.15	28.3	28.35	96.	
<i>Expériences faites en remplissant le four de morceaux de quartz</i>							
1 h.	5'	730°	20.3	9.4	18.8	18.8	93.
		730°	15.3	7.45	14.9	14.9	97.50
	15'	900°	18.7	9.3	18.6	18.6	99.50
	5'	1020°	14.5	6.8	13.6	13.6	94.00
	15'	1020°	17.1	8.5	17.	17.	99.5
<i>Expériences faites en remplissant le four de ponce</i>							
1 h.	335°	16.4	0. (1)	0.	0.	0.	
1 h. 20'	365°	15.4	0.08	0.16	0.2	1.2	
1 h. 20'	380°	16.2	0.22 (1)	0.44	0.45	2.8	
40'	515°	21.8	4.51	9.02	9.	41.5	
<i>Expériences faites en remplissant le four de charbon de bois purgé de gaz à 800°</i>							
1 h. 20'	260°	25.46	0.015 (1)	0.03	—	0.12	
1 h. 30'	280°	25.5	0.03 (1)	0.06	—	0.23	
1 h. 20'	335°	26.2	0.33	0.66	0.7	2.7	
<i>Expériences faites en remplissant le four de gel de silice</i>							
1 h. 20'	230°	26.5	0. (1)	0.	—	0.	
1 h. 30'	260°	26.6	0.025 (1)	0.05	—	0.18	
1 h. 20'	420°	20.	4.25	8.5	8.5	42.5	
50'	635°	17.7	7.1	14.2	14.2	80.	

b) *Action de la chaleur sur l'arséniure d'hydrogène.* — La décomposition de l'hydruire d'arsenic gazeux ayant une grande importance en toxicologie a été très étudiée, mais surtout en vue d'une décomposition totale et rapide.

Dans ses recherches sur les hydrures d'arsenic et d'antimoine, BRUNN ⁽¹⁾ fixe à 230° la température de décomposition du premier.

RETGERS ⁽²⁾ étudie l'action de la chaleur sur ce gaz et conclut que toujours il se forme d'abord de l'hydrogène et de l'hydruire solide d'arsenic, ce dernier se décomposant ultérieurement.

STOCK, ECHEANDIA et VOIGT ⁽³⁾ fixèrent à 300° la température de décomposition commençante de l'arséniure d'hydrogène.

Nous avons constaté, au moyen de l'appareil précédemment décrit, le four contenant des matières inertes, que l'arséniure d'hydrogène commence à se décomposer à 250°. A 350°, après un temps suffisant de circulation, on détruit totalement l'arséniure d'hydrogène gazeux.

Le tableau suivant résume quelques-unes de nos expériences.

Son examen montre que pour des températures peu élevées, dans les conditions de l'expérience jusque vers 500°, l'augmentation du volume gazeux est inférieure à celle que l'on calcule en supposant que l'arséniure d'hydrogène se décompose suivant l'équation :



(1) BRUNN, *Ber. Chem. Gesel.*, t. 22, p. 3205, 1889.

(2) RETGERS, *Zeit. anorg. Chem.*, t. 4, p. 403, 1893, et t. 6, p. 317, 1894.

(3) STOCK, ECHEANDIA et VOIGT, *Ber. Chem. Gesel.*, t. 41, p. 1319, 1908.

Cet écart entre les résultats théoriques et pratiques disparaît quand la température s'élève. Il faut donc admettre

TABLEAU II

DURÉE de l'essai	TEMPÉRATURE	VOLUME AsH ³ utilisé	VOLUME gazeux recueilli	AsH ³ détruit calculé d'après l'augmentation de volume	AsH ³ détruit trouvé par analyse	ÉCART entre les deux colonnes précédentes	% AsH ³ détruit	OBSERVATIONS
		cm ³				cm ³		
2 h.	260°	16.	Hydrogène formé : 0.05, soit 0.035 AsH ³ détruit (1)				0.21	(1) L'hydrogène a été extrait en maintenant le gaz arsenié dans un condenseur au moyen d'un bain d'air liquide.
1 h.	315°	24.	Hydrogène formé : 0.22, soit 0.14 AsH ³ détruit (1)				0.58	
3 h.	315°	14.6	15.2	1.2	2.35	1.15	16.1	
1 h.	350°	8.6	9.7	1.6	1.9	0.3	22.1	
1 h. 30'	350°	14.3	15.9	3.2	3.7	0.5	23.3	
2 h.	350°	16.	18.6	5.2	7.35	2.15	46.	
5 h.	370°	14.4	20.4	12.	14.4	2.4	100.	
3 h. 45'	500°	10.8	15.4	9.2	10.4	1.2	96.	
2 h. 10'	560°	12.	17.3	10.6	12.	1.4	100.	
2 h. 30'	560°	13.6	20.4	13.6	13.6	0	100.	
40'	610°	12.2	18.3	12.2	12.2	0	100.	
25'	720°	13.8	20.6	13.6	13.6	0	100.	

que la décomposition du gaz s'est produite partiellement de la manière ci-dessous :



L'arséniure d'hydrogène solide formé, entraîné par le courant gazeux hors du four, se dépose sur les parties froides de l'appareil. Sa formation expliquerait la différence constatée entre les volumes d'arséniure détruit,

déduits de l'augmentation de volume ou calculés après analyse.

Au point de vue qui nous occupe, il en résulte qu'aux températures inférieures à 500°, le volume d'arséniure d'hydrogène décomposé ne pourra se déduire avec certitude du volume d'hydrogène formé.

c) *Action de la chaleur sur un mélange d'arséniure et de phosphure d'hydrogène.* — Nous venons de reconnaître que le phosphure d'hydrogène, chauffé en présence de matières inertes, est à peine décomposé à 350°, alors qu'à cette température l'arséniure d'hydrogène peut être totalement détruit. Il semble donc possible de réaliser une séparation de ces deux gaz en chauffant à cette température.

En utilisant le même appareil, nous avons fait l'expérience suivante :

Mélange gazeux.....	21 cm ³ 91	{ PH ³ : 14.38 65.5 %
		{ AsH ³ : 7.53 34.5 %
Après 16 h. 40 de chauffe		
à 350°, recueilli	24 cm ³ 6	

Ce mélange, analysé au moyen d'un procédé qui sera indiqué ultérieurement, a pour composition :

PH ³	13.4	54.45 %
AsH ³	0.25	1.05 %
H ²	10.95	44.50 %

Donc :

PH ³ décomposé	14.38 — 13.4 = 0.98	donnant.	1 cm ³ 47 H ²
AsH ³ —	7.53 — 0.25 = 7.28	donnant	
d'après l'équation (1)			10 cm ³ 92 H ²
			12 cm ³ 39
Déficit en hydrogène :	12.39 — 10.95 = 1.44		

correspondant au même volume d'arséniure d'hydrogène

décomposé en hydrogène et arséniure d'hydrogène solide.

La durée de cette expérience, et les résultats qui en découlent, montrent que ce moyen de séparation tel que nous l'avions envisagé ne peut être retenu pour l'analyse quantitative du mélange étudié, mais donne une indication précieuse sur sa composition.

Il ressort de cette étude qu'en présence de matières inertes les températures de décomposition commençante sont : 250° pour l'arséniure d'hydrogène et 350° pour le phosphure d'hydrogène.

Cette dernière température est ramenée à 250°, si on opère en présence de gel de silice ou de charbon de bois.

Nous n'avons pu réussir à détruire complètement l'arséniure d'hydrogène en présence de phosphure sans altérer une faible partie de ce dernier gaz et, par suite, l'analyse d'un mélange de ces deux gaz en décomposant l'un d'eux seulement par la chaleur, conduite de cette manière, ne donnera qu'un résultat approché.

CHAPITRE X

ESSAI DE SÉPARATION PAR VOIE CHIMIQUE DES CONSTITUANTS D'UN MÉLANGE GAZEUX

Nous venons de montrer que les procédés physiques peuvent donner des indications utiles, mais ne permettent pas une séparation quantitative des deux gaz envisagés.

Le présent chapitre a pour objet l'analyse par voie chimique d'un mélange d'arséniure et de phosphure d'hydrogène et, en étendant la question, l'étude analytique d'un mélange comprenant du gaz carbonique, de l'acide sulfhydrique, de l'arséniure et du phosphure d'hydrogène, et de l'acétylène.

Il est indiqué, dans tous les ouvrages qui traitent de l'analyse de gaz, que l'acide sulfhydrique est absorbé quantitativement par le sulfate de cuivre ou l'acétate de plomb, et c'est généralement ce dernier qui est utilisé. Ces deux réactifs sont sans action sur le gaz carbonique que l'on fixe par la potasse. L'ensemble des gaz phosphure et arséniure d'hydrogène est dosé par le chlorure cuivreux en solution chlorhydrique, préconisé surtout par RIBAN ⁽¹⁾, ou le sulfate de cuivre. Ce dernier réactif, en présence des gaz pour lesquels il est employé, absorbe

(1) RIBAN, *C. R.*, t. 88 p. 581 et *C. R.*, t. 128, p. 1452, 1899.

également l'acétylène, l'éthylène, l'oxyde de carbone et l'oxygène, ainsi que l'a montré JOANNIS ⁽¹⁾.

Nous avons vu que DOWZARD ⁽²⁾ utilise le chlorure cuivreux chlorhydrique en solution à 15 % pour séparer le phosphure d'hydrogène de l'arséniure, et élimine l'acide sulfhydrique en faisant préalablement barboter le mélange gazeux dans une solution d'acétate de plomb.

Les autres réactifs proposés pour absorber l'arséniure et le phosphure d'hydrogène, tels que l'hypochlorite de sodium, le chlorure d'or ou l'azotate d'argent, ne sont pas utilisables sur la cuve à mercure.

L'analyse d'un mélange de carbures d'hydrogène gazeux se fait sur le mercure, suivant la technique indiquée par LEBEAU et DAMIENS ⁽³⁾.

a) *Séparation des phosphure et arséniure d'hydrogène des carbures d'hydrogène, et en particulier de l'acétylène.*

— Nous avons d'abord pensé utiliser le réactif à l'iodomercurate de potassium pour effectuer cette séparation. Ce réactif n'absorbe en effet les carbures acétyléniques qu'en milieu fortement alcalin, tandis que, même en milieu neutre, il réagit sur le phosphure et l'arséniure d'hydrogène en donnant des précipités qui ont été étudiés par LEMOULT ⁽⁴⁾.

Avec le phosphure d'hydrogène, par exemple, la réaction, d'après cet auteur, a lieu suivant l'équation :



(1) JOANNIS, *C. R.*, t. 128, p. 1322, 1899.

(2) DOWZARD, *Loc. Cit.*

(3) LEBEAU et DAMIENS, *Ann. de Chim.* (9), t. 8, p. 221, 1917.

(4) LEMOULT, *C. R.*, t. 139, p. 478, 1904.

et on en déduit que l'absorption de 10 cm³ de gaz nécessite 0 gr. 615 de biiodure de mercure. Or, le réactif de LEBEAU et DAMIENS, dont la formule est :

I ² Hg.....	25 gr.
IK	30 gr.
OH ²	100 cm ³ .

contient au maximum 0 gr. 25 de biiodure par centimètre cube. Il faut donc compter environ 3 cm³ de réactif pour absorber 10 cm³ de gaz, et ceci est un gros inconvénient, étant donné l'importance de la solubilité des carbures acétyléniques dans les solutions aqueuses (1 volume environ). On peut atténuer cette cause d'erreur en doublant la concentration du réactif, mais les corrections à effectuer restent toujours importantes.

On peut tenter de récupérer les gaz dissous en les extrayant dans le vide. Mais c'est là un moyen vraiment pénible, qui ne peut être qu'un pis aller, ainsi que nous l'a montré l'expérience.

L'emploi d'une solution de sulfate de cuivre pour la séparation projetée est à rejeter. Ce sel, transformé par l'action du phosphure ou de l'arséniure d'hydrogène, absorbe en effet les carbures acétyléniques et éthyléniques.

Nous n'avons pas étudié le chlorure cuivreux chlorhydrique qui réagit également sur le phosphure et l'arséniure d'hydrogène et qui est, en outre, d'un emploi très incommode sur la cuve à mercure.

C'est un fait connu que l'arséniure d'hydrogène, et, plus rapidement encore, le phosphure, réduisent l'anhydride sulfureux. Nous avons pensé remplacer ce gaz par l'anhydride tellureux ou l'anhydride sélénieux.

Le premier de ces réactifs n'est pas à retenir à cause de la lenteur de la réaction, bien qu'il détruise également les deux gaz sans toucher à l'acétylène.

Le deuxième, en solution concentrée, est rapidement réduit avec formation d'un précipité rouge et disparition totale des phosphure et arsénure d'hydrogène.

L'anhydride sélénieux étant extrêmement soluble, nous l'emploierons en solution de composition :

Anhydride sélénieux	8 gr.
Eau distillée	10 gr.

Sous cette forme, ce réactif absorbe cent fois environ son volume de phosphure d'hydrogène, comme nous le verrons ultérieurement, et, d'autre part, laisse intacts les carbures d'hydrogène. Son action sur l'acétylène se limite au phénomène de la solubilité qui, à 20°, est de 80 % du volume du liquide, comme le montre l'essai suivant :

	cm ³
Volume du réactif sélénieux utilisé	0,35
Volume d'acétylène humide	1,51
Après une première agitation	1,23
Après une deuxième agitation	1,23
Diminution de volume	0,28
soit $\frac{28}{35} = 80 \%$.	
Phosphure d'hydrogène ajouté au gaz précédent	2,70
Volume total du mélange	3,93
Agité avec le même réactif que ci-dessus	1,23
soit PH ³ : 2,70.	
Après action du réactif iodomercurate alcalin	0,00
soit C ² H ² : 1,23.	

Un autre essai, effectué avec un mélange gazeux ainsi constitué :

Acétylène.....	0 cm ³ 97
Phosphure d'hydrogène....	2 cm ³ 6
Arséniure d'hydrogène.....	1 cm ³ 9

laisse, après quelques minutes d'agitation avec une goutte du réactif, un volume d'acétylène égal à... 0 cm³ 93. La différence entre le volume initial et le volume restant d'acétylène est due à la solubilité de ce gaz dans la solution.

Ce réactif doit être en excès par rapport au gaz à absorber, sinon le phosphure d'hydrogène n'est pas totalement détruit, et il se forme de plus de l'acide sélénhydrique. Il suffit d'ajouter une nouvelle quantité de réactif pour absorber le phosphure gazeux restant et le nouveau gaz formé. Nous avons vérifié que ce stade intermédiaire n'influe pas sur le résultat final de l'analyse.

La concentration à laquelle on peut employer ce réactif et sa rapidité d'absorption font qu'il est d'un emploi très pratique dans le but que nous nous proposons.

b) *Séparation de l'arséniure du phosphure d'hydrogène.* — Ayant un réactif commode pour séparer les carbures d'hydrogène du phosphure et de l'arséniure d'hydrogène, nous allons étudier maintenant le mélange de ces deux gaz.

Leur pouvoir réducteur mis en jeu dans la réaction précédente est trop voisin pour permettre de les différencier. Nous examinerons leur aptitude à former des arséniures ou des phosphures métalliques.

La formation et la préparation de phosphures métalliques, par action du phosphure d'hydrogène sur des

solutions de sels métalliques, ont été étudiées par MOSER et BRUCKL⁽¹⁾(²). Ce dernier poursuit une étude analogue avec l'arséniure d'hydrogène.

Pour rechercher un réactif permettant de doser quantitativement l'arséniure d'hydrogène, en présence de phosphore, nous avons examiné systématiquement l'action de ces deux gaz sur les sels de différents métaux : fer, zinc, nickel, cobalt, cadmium et plomb, laissant de côté les sels des autres métaux lourds, tels que le cuivre ou les métaux nobles qui réagissent également avec les deux gaz.

L'étude de l'action d'un gaz sur un sel a été faite de la manière suivante :

On met dans le fond d'un tube à essai une petite quantité de poudre des cristaux à étudier et une goutte d'eau. Le tube porté sur la cuve est rempli de mercure de façon qu'il n'y reste pas d'air. On y introduit alors le gaz à étudier.

Les sels ferriques sont réduits par les deux gaz qui sont sans action sur les sels ferreux.

L'acétate de zinc, sous forme d'une bouillie de cristaux, neutre ou acide, ne réagit sur aucun des deux gaz.

Les sels de nickel ou de cobalt (sulfate, carbonate, acétate) sont sans action sur le phosphore d'hydrogène et absorbent très faiblement l'arséniure d'hydrogène. Avec les hydroxydes correspondants, on observe avec les deux gaz la formation de précipités noirs.

Les sels neutres de cadmium, sulfate, chlorure, phosphate, sont sans action sur le phosphore d'hydrogène.

(1) MOSER et BRUCKL, *Zeitg. f. anorg. Chem.*, t. 121, p. 73, 1922.

(2) BRUCKL, *Zeitg. f. anorg. Chem.*, t. 131, p. 236, 1923.

Ils donnent un précipité noir avec l'arséniure d'hydrogène qu'ils absorbent très lentement. Ainsi, 1 cm³ d'arséniure d'hydrogène est absorbé totalement après 5 jours de contact avec du phosphate de cadmium et une goutte d'eau, le réactif ayant été renouvelé une fois et l'ensemble agité assez fréquemment. Dans les mêmes conditions, 0 cm³ 80 de phosphure d'hydrogène n'ont présenté, au bout du même temps, qu'une diminution de volume de 0 cm³ 02.

L'hydroxyde de cadmium absorbe, avec formation d'un précipité noir, les deux gaz étudiés. A l'état de sels basiques, le formiate et l'acétate de cadmium réagissent de la même manière que l'hydroxyde. En solution neutre ou légèrement acide, ils sont sans action sur le phosphure d'hydrogène et, contrairement aux observations faites par BRÜCKL, réagissent assez rapidement avec l'arséniure d'hydrogène.

Ainsi 1 cm³ 24 de phosphure d'hydrogène mis au contact d'une solution très concentrée d'acétate de cadmium ne trouble pas le réactif et ne change pas de volume en une heure, alors que, dans les mêmes conditions, 1 cm³ 1 d'arséniure d'hydrogène amène immédiatement la formation d'un précipité noir et est totalement absorbé après 5 minutes environ d'agitation.

L'action de ce réactif sur un mélange des deux gaz porte uniquement sur l'arséniure d'hydrogène, ainsi que le montrent les essais suivants :

Prise d'essai	2,25	$\left\{ \begin{array}{l} 1,15 \text{ AsH}^3 \\ 1,10 \text{ PH}^3 \end{array} \right.$	2,76	$\left\{ \begin{array}{l} 0,44 \text{ AsH}^3 \\ 1,32 \text{ PH}^3 \end{array} \right.$
Après action de l'acétate de cadmium.....	1,09		1,29	
Déficit en PH ³	0,01		0,03	

Les déficits constatés finalement en phosphure d'hydrogène sont dus à la solubilité de ce gaz dans le réactif employé.

L'acétate de plomb en solution neutre ou légèrement acide est sans action sur le phosphure d'hydrogène seul; par contre il absorbe assez rapidement l'arséniure avec formation d'un précipité noir.

Dans le cas où les deux gaz sont mélangés, on constate qu'ils réagissent simultanément, comme le montre l'essai suivant :

Volume initial	6 cm ³ 93	{ 4 cm ³ 05 AsH ³ 2 cm ³ 88 PH ³
Après 20 minutes d'agitation avec acétate de Pb	2 cm ³ 22	

En présence de nouveau réactif, il y a encore formation rapide d'un précipité noir, et finalement absorption totale.

Ces essais condamnent l'emploi de ce réactif pour le dosage de l'acide sulfhydrique en présence d'arséniure d'hydrogène.

On constate, avec le phosphate de bismuth, une absorption lente, mais totale des deux gaz.

Il résulte de ce qui précède que la séparation est possible avec l'acétate ou le formiate de cadmium. Nous avons choisi l'acétate, qui est très soluble dans l'eau, et adopté le réactif de composition suivante :

Acétate de cadmium	8 gr.
Eau distillée.	10 gr.
Acide acétique	1 goutte.

Pour le réaliser, il suffit de prendre du sel « pur » du commerce et de le traiter par la quantité d'eau indiquée.

Si la solution est neutre au tournesol, ou s'il reste une partie non dissoute, on y ajoute une goutte d'acide acétique, de manière à obtenir une solution limpide et acide au tournesol.

Une telle solution, ainsi que nous l'avons vérifié, absorbe quarante fois son volume d'arséniure d'hydrogène. L'étude de la réaction et du précipité obtenu sera faite ultérieurement.

Ce réactif est très sensible. Un mélange des deux gaz contenant 10/00 d'arséniure d'hydrogène fait apparaître un voile noir dans un tube à essai où se trouve une goutte du réactif, sans que les appareils de mesure permettent d'apprécier la variation de volume.

L'action de l'acétate de cadmium sur l'acétylène se réduit à une dissolution. Nous avons trouvé qu'à 14° ce réactif dissolvait son demi-volume de gaz.

Nous pouvons maintenant envisager l'analyse d'un mélange de trois gaz, ainsi qu'il suit :

Acétylène	3 cm ³ 55	
Phosphure d'hydrogène.	2 cm ³ 68	
Arséniure d'hydrogène..	2 cm ³ 17	
Prise d'essai.....	8 cm ³ 40	
Après action de l'acétate de cadmium.	6 cm ³ 18,	donc $AsH^3 = 2,22$
— du réactif sélénieux.....	3 cm ³ 44,	donc $PH^3 = 2,74$
— du réactif acétylénique..	0 cm ³ 04 (1),	donc $C^2H^2 = 3,40$

Les résultats bruts trouvés doivent subir, du fait de la

(1) Ce gaz résiduaire est de l'air introduit au cours des manipulations.

solubilité dans les réactifs, les corrections marquées dans le tableau suivant :

	RÉSULTATS bruts	R. au cadmium	R. sélénieux	CORRECTIONS	RÉSULTATS corrigés	PRISE d'essai
AsH ³	2.22	— 0.07		— 0.07	2 cm ³ 15	2 cm ³ 17
PH ³	2.74	+ 0.01	— 0.08	— 0.07	2 cm ³ 67	2 cm ³ 68
C ² H ²	3.40	+ 0.06	+ 0.08	+ 0.14	3 cm ³ 54	3 cm ³ 55

Nous avons utilisé pour effectuer ces corrections les solubilités des gaz dans les réactifs. Il y aurait lieu de tenir compte des modifications apportées aux solutions par l'action des gaz. Mais les différences de solubilité qui en résultent pouvant atteindre 20 % de leur valeur n'affecteront généralement que la troisième décimale. Elles sont donc négligeables devant les erreurs expérimentales, et leur considération est illusoire.

c) *Etude analytique d'un mélange gazeux comprenant de l'acide carbonique, de l'acide sulfhydrique, de l'arséniure et du phosphure d'hydrogène, et de l'acétylène.* — Nous pouvons maintenant doser quantitativement l'arséniure, le phosphure d'hydrogène et l'acétylène mélangés.

Ajoutons à ce mélange du gaz carbonique ; on peut l'absorber en premier par de la potasse en solution dans son poids d'eau. Ce réactif est sans action sur les trois gaz précédemment étudiés et en dissout environ 5 % de son volume à 15°.

Considérons maintenant un mélange gazeux contenant de l'acide sulfhydrique. Ce gaz réagit sur la potasse, l'acétate de cadmium, l'acide sélénieux et le réactif acétylénique. Il doit nécessairement être éliminé le premier.

A cet effet, nous utilisons son action sur l'acétate de zinc neutre ou faiblement acide. L'absorption en est très rapide et totale. Le gaz carbonique et l'acétylène ayant une solubilité d'environ 50 % en volume dans la solution d'acétate de zinc, le phosphure et l'arséniure de 10 % environ, on limitera les corrections à effectuer en employant comme réactif une bouillie épaisse de cristaux.

L'analyse d'un mélange gazeux comprenant de l'acide sulfhydrique, du gaz carbonique, de l'arséniure et du phosphure d'hydrogène et de l'acétylène, se fera sur la cuve à mercure en absorbant successivement chaque gaz au moyen de son réactif. Les différences des volumes lus avant et après chaque absorption indiquent la quantité de chaque gaz contenu dans la prise d'essai. Les réactifs sont essayés dans l'ordre suivant :

Acétate de zinc, pour absorber l'acide sulfhydrique.

Potasse, pour absorber le gaz carbonique.

Acétate de cadmium, pour absorber l'arséniure d'hydrogène.

Acide sélénieux, pour absorber le phosphure d'hydrogène.

Réactif acétylénique ⁽¹⁾, pour absorber l'acétylène.

Les absorptions sont rapides, sauf celle de l'arséniure d'hydrogène et celle de l'acétylène pour les dernières traces. Pour le premier de ces gaz, on vérifiera la fin de la réaction en transvasant le mélange gazeux dans une éprouvette contenant une goutte du réactif. Il ne doit plus se former de voile noir. Pour le second, une opération analogue ne doit plus amener de voile blanc sur la paroi intérieure du tube.

Les résultats obtenus seront corrigés en tenant compte

(1) Réactif de LEBEAU et DAMIENS. Voir p. 87.

de la solubilité du gaz dans chaque réactif sous la pression partielle qu'il possède dans le mélange, d'après les résultats bruts trouvés. Ces corrections sont réduites au minimum par l'emploi des réactifs très concentrés que nous avons adoptés, et en réalisant les absorptions avec un très léger excès de réactif.

Appliquons cette méthode de dosage à un mélange synthétique préparé avec des gaz purs, c'est-à-dire totalement absorbables par leurs réactifs particuliers.

Voici les tableaux d'analyse faite en double, et la composition initiale du mélange :

PRISES D'ESSAI	7 cm ³ 2	VOLUMES gazeux absorbés	% bruts	7 cm ³ 65	VOLUMES gazeux absorbés	% bruts	% théoriques
<i>Réactifs :</i>							
Acétate de zinc.....	3.72	H ² S: 3.48	48.3	3.95	H ² S: 3.70	48.3	47.
Potasse....	2.88	CO ² : 0.84	11.7	3.03	CO ² : 0.92	12.	11.6
Acétate de cadmium.....	2.74	AsH ³ : 0.14	1.8	2.90	AsH ³ : 0.13	1.7	1.6
Acide sélé-nieux.....	0.55	PH ³ : 2.19	30.4	0.55	PH ³ : 2.35	30.7	31.3
Réactif acé-tylénique....	0.02	C ² H ² : 0.53	7.4	0.03	C ² H ² : 0.52	6.8	8.3

Nous avons utilisé environ 0,2 cm³ de chaque réactif; il en résulte, par suite de la solubilité des gaz, des corrections qui sont inscrites dans le tableau suivant :

RÉACTIFS	CO ²	AsH ³	PH ³	C ² H ²	VOLUMES CORRIGÉS	% corrigés	% théoriques
Acétate de zinc...	0.01	négligeable	0.01	0.005	H ² S : 3.48 — 0.025 = 3,455	48.	47.
Potasse.			0.01	0.005	CO ² : 0.84 + 0.01 — 0.015 = 0,835	11.6	11.6
Acétate de cadmium.			0.012	0.008	AsH ³ : 0.14 — 0.02 = 0,12	30.60	31.3
Acide sélénieux.			0.01	0.01	PH ³ : 2.19 + 0.031 — 0.01 = 2,21	1.65	1.6
					C ² H ² : 0.53 + 0.028 = 0,558	7.7	8.3

Des corrections analogues effectuées sur le deuxième essai conduisent aux résultats suivants :

	% corrigés	% théoriques
H ² S	48.	47.
CO ²	12.	11.6
AsH ³	1.46	1.6
PH ³	31.	31.3
C ² H ²	7.2	8.3

Cet exemple indique la précision que l'on peut attendre de cette méthode dans le cas d'un mélange aussi complexe.

GAZ	EXEMPLE I			EXEMPLE II			EXEMPLE III		
	% théoriques	% bruts	% corrigés	% théoriques	% bruts	% corrigés	% théoriques	% bruts	% corrigés
H ² S	47.	48.3	48.	30.1	31.2	30.4	15.7	16.	15.2
CO ²	11.6	11.7	11.6	49.7	49.2	49.5	16.6	16.7	16.8
AsH ³	1.6	1.8	1.65	2.9	2.8	2.8	15.6	15.9	15.5
PH ³	31.3	30.4	30.6	4.2	3.6	3.9	25.	25.	25.
C ² H ²	8.3	7.4	7.7	12.9	13.	13.	27.5	26.3	27.3

Nous résumons ci-dessus les résultats de l'exemple précédent et ceux obtenus par application de la même technique à deux autres mélanges synthétiques.

L'examen de ce tableau montre que ce procédé analytique peut rendre de grands services, puisqu'il permet le dosage rapide et facile des différents gaz étudiés en présence les uns des autres. La précision dépend du soin que l'on apporte aux corrections à effectuer pour tenir compte des solubilités des gaz.

Cette étude trouve son intérêt dans le fait que les gaz dont il vient d'être question seront recueillis avec des carbures d'hydrogène de la série acyclique, sauf le méthane, en fractionnant le mélange gazeux à examiner entre la température de l'air liquide et celle du mélange acétone-neige carbonique. La méthode exposée permet alors le début de l'analyse que l'on terminera en suivant les principes indiqués par LEBEAU et DAMIENS (1).

(1) LEBEAU et DAMIENS, *Ann. de Chim.*, (9), t. 8, p. 221, 1917.

CHAPITRE XI

ÉTUDE DE L'ACTION DU PHOSPHURE D'HYDROGÈNE SUR L'ACIDE SÉLÉNIEUX EN SOLUTION AQUEUSE

La bibliographie concernant l'action du phosphure d'hydrogène sur l'acide sélénieux en solution aqueuse fait complètement défaut. C. A. CAMERON ⁽¹⁾ étudia cette réaction, l'acide étant en solution alcoolique, et obtint un précipité jaune clair contenant du sélénium et du phosphore. Ce précipité devenait rapidement rouge en se décomposant, ce qui rendait son analyse impossible.

L'examen rapide de l'action du phosphure d'hydrogène sur une solution aqueuse d'acide sélénieux, suivant les quantités relatives en présence, est fait de la manière suivante : on introduit, sur la cuve à eau, dans un flacon de 125 cm³ plein d'eau distillée, 50 à 60 cm³ d'un gaz inerte (azote, hydrogène ou gaz carbonique), un volume connu de phosphure d'hydrogène, puis un petit tube contenant un certain poids d'anhydride sélénieux. On ferme le flacon et on agite. L'anhydride sélénieux se dissout et le gaz réagit assez lentement. Il y a coloration du liquide en rouge, et formation lente d'un précipité.

Si le réactif est en quantité insuffisante, le précipité rouge-orangé qui apparaît au début ne se rassemble pas ; il disparaît même peu à peu ; le liquide redevient inco-

(1) C. A. CAMERON, *Chem. N.*, 66-271, 1892.

lore et limpide. A l'ouverture du flacon, on perçoit l'odeur de phosphure d'hydrogène et surtout celle, très irritante, d'hydrogène sélénié, dont on contrôle la présence par son action sur un papier à acétate de plomb.

Si le réactif sélénieux est en excès, le précipité prend peu à peu une couleur plus foncée et se rassemble. On constate alors, en ouvrant le flacon, qu'il ne s'en dégage aucune odeur. Tout le phosphure d'hydrogène est absorbé.

Pour étudier quantitativement cette réaction dans le dernier cas, nous avons utilisé la technique décrite page 48, qui évite les pertes en gaz par solubilité dans l'eau de la cuve et opéré en présence de gaz carbonique.

On fait arriver lentement le phosphure d'hydrogène au contact du réactif (50 cm³ en 30 minutes environ). Le liquide se colore en rouge clair et reste trouble assez longtemps. Un précipité rouge foncé se dépose peu à peu. Après 5 à 6 heures de repos, le liquide surnageant est incolore. Le précipité est recueilli sur double filtre taré, lavé, mis à sécher à l'étuve à 100°. Il est constitué par du sélénium.

En dissolvant, en effet, dans l'acide nitrique, un précipité avant sa dessiccation, nous avons vérifié qu'il ne contenait pas de phosphore. D'autre part, dans un autre essai, le précipité recueilli est oxydé par l'acide azotique, puis, après évaporation à sec au bain-marie, repris par l'eau chlorhydrique et traité par l'acide sulfureux. Voici les résultats obtenus dans ces conditions :

Prise d'essai.	0 gr. 113
Précipité de sélénium recueilli	0 gr. 110

L'écart de 3 milligrammes peut être imputé aux erreurs d'expériences ou au fait que les pesées de ce corps sont faites au moyen d'un double filtre taré.

Dans le liquide filtré, un essai qualitatif montre qu'il ne s'y trouve pas d'acide phosphorique. L'addition de chlorure mercurique est suivie, surtout en tiédissant la liqueur, de l'apparition d'un précipité blanc de chlorure mercurieux dénonçant la présence de l'acide phosphoreux. Une partie du liquide filtré, à laquelle on ajoute quelques centimètres cubes d'acide chlorhydrique, est traitée par l'anhydride sulfureux qui précipite le sélénium en excès restant en solution.

Le dosage de l'acide phosphoreux, en présence d'acide sélénieux, ne peut s'effectuer suivant les méthodes usuelles, basées sur l'oxydation de cet acide, par de l'iode en solution titrée, car il y a également oxydation lente de l'acide sélénieux.

Nous avons utilisé, pour ce dosage, la transformation du sublimé au calomel qui est recueilli et pesé après dessiccation à l'étuve à 100°. Ce procédé a été préconisé par DIKERSON et SNYDER ⁽¹⁾ pour le dosage de l'acide hypophosphoreux. Ces auteurs traitent le précipité de calomel par une solution d'iode dont ils titrent l'excès par une solution d'hyposulfite.

Cette manière d'apprécier la quantité de précipité formé n'est ni plus rapide, ni plus précise, que la pesée après dessiccation.

La réaction de l'acide phosphoreux sur le sublimé est une réaction d'équilibre limitée par la quantité d'acide

(1) DIKERSON et SNYDER, *Journ. Am. Pharm. Assoc.*, t. 8, p. 99, 1919.

chlorhydrique contenue dans la solution. A. D. MITCHELL (1) a montré que l'oxydation de l'acide phosphoreux est rapidement totale si le milieu reste faiblement acide, ce que l'on réalise en additionnant le liquide d'acétate de soude. En maintenant la liqueur une ou deux heures au bain-marie, le précipité recueilli permet un dosage exact de l'acide phosphoreux qu'elle contient, même en présence d'acide sélénieux, ainsi que le montrent les essais ci-dessous.

Ayant dissous 0 gr. 8 environ d'acide phosphoreux cristallisé dans 100 cm³ d'eau, nous avons effectué différents dosages :

- | | |
|---|------------|
| 10 cm ³ de la liqueur oxydés par acide azotique. Le phosphore, dosé sous forme de pyrophosphate de magnésium, est exprimé en acide phosphoreux. | 0 gr. 0783 |
| 10 cm ³ de la liqueur sont additionnés de 3 grammes d'acétate de sodium, de 30 cm ³ d'une solution $\frac{N}{10}$ de sublimé. Au bout d'une heure, le calomel recueilli pèse 0 gr. 486, soit, en acide phosphoreux. | 0 gr. 0845 |
| 10 cm ³ de la liqueur traitée comme les précédents avec, en outre, addition de 0 gr. 2 d'acide sélénieux donnent, après une heure, 0 gr. 480 de calomel, soit, en acide phosphoreux | 0 gr. 0835 |
| A la liqueur précédente, on ajoute de l'ammoniaque, du citrate d'ammoniaque et de la mixture magnésienne. Le précipité, pesé sous forme de pyrophosphate de magnésium, correspond, en acide phosphoreux, à | 0 gr. 0785 |

L'écart constaté entre les résultats obtenus par la méthode au sublimé et ceux que donne le dosage du phosphore à l'état d'acide phosphorique, est dû à l'acide

(1) A. D. MITCHELL, *Chem. Soc.*, t. 125, p. 1013, 1924.

hypophosphoreux contenu dans l'acide phosphoreux utilisé. Nous avons vérifié ce fait au moyen de la technique de BOYER et BAUZIL ⁽¹⁾, qui consiste à oxyder l'acide hypophosphoreux seul par l'iode, en milieu sulfurique de concentration convenable.

Nous avons trouvé par ce procédé que 10 cm³ de la liqueur initiale contenait un poids d'acide hypophosphoreux égal à 0 gr. 0042.

Si l'excès d'acide phosphoreux, calculé d'après le dosage au sublimé, tient à la présence de l'acide hypophosphoreux, le poids de cet acide contenu dans 10 cm³ de la solution étudiée sera :

$$(0,0845 - 0,0785) \frac{36}{82} = 0,0041.$$

La concordance des résultats justifie cette méthode de dosage.

L'addition de sublimé au liquide filtré, dans les conditions qui viennent d'être définies, amène la formation d'un précipité blanc de calomel, dû uniquement à la présence d'acide phosphoreux, ainsi que le prouve l'essai ci-dessous rapporté, dans lequel nous avons dosé par le réactif magnésien l'acide transformé en acide phosphorique par l'action du sublimé :

Poids d'acide phosphoreux dosé par la méthode au sublimé	0 gr. 0570
Poids d'acide phosphoreux calculé d'après le précipité de phosphate ammoniaco-magné- sien obtenu dans la liqueur précédente . .	0 gr. 0575

(1) BOYER et BAUZIL. *Journ. de Pharm. et Chim.* (7), t. 18, p. 321, 1918.

Les résultats obtenus en faisant réagir le phosphore d'hydrogène sur des solutions d'acide sélénieux en excès sont résumés dans le tableau suivant. Nous y indiquons les poids des précipités de sélénium recueillis, les quantités d'acide phosphoreux dosées, et nous mettons en regard les poids théoriques de ces corps calculés en supposant que la réaction se traduise finalement par l'équation :



	VOLUME de PH^3 utilisé	POIDS de SeO^2 utilisé	ACIDE phosphoreux dosé	POIDS théorique d'acide phosphoreux	POIDS du sélénium recueilli	POIDS théorique du précipité de sélénium
I	27 cm ³	0 gr. 3			0.134	0.156
II	25 cm ³ 5	0 gr. 8	0.042	0.093	0.139	0.145
III	21 cm ³ 9	1 gr.			0.113	0.115
IV	22 cm ³ 8	1 gr.	0.0624	0.083	0.120	0.122
V	51 cm ³	1 gr. 91	0.1023	0.185	0.291	0.295

Les poids des précipités recueillis confirment assez bien l'hypothèse précédemment émise.

Par contre, les quantités d'acide phosphoreux dosées sont très différentes de celles calculées.

Il y a donc une partie du phosphore mis en jeu dans la réaction qui n'est pas oxydable par le sublimé, et qui ne se trouve pas à l'état d'acide phosphorique. Cependant le phosphore qui n'est pas dosable sous les deux formes indiquées est bien en solution, car en oxydant par l'acide azotique on retrouve la totalité du métalloïde apportée par le gaz.

Voici un essai effectué avec le liquide résultant de l'expérience II ci-dessus :

VOLUME PH^3 utilisé	contenant en P	P dosé sous forme ac. phosphoreux	P dosé après oxydation de la solution
25 cm ³ 3	0 gr. 0353	0 gr. 0158	0 gr. 0345

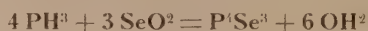
Nous avons pensé qu'il se formait un acide complexe contenant du phosphore et du sélénium, et essayé de le mettre en évidence. A cet effet, dans une portion du liquide filtré, nous avons dosé l'acide phosphoreux, cependant que, dans une autre fraction, nous dosions le sélénium, espérant constater un déficit de ce métalloïde correspondant au manque de phosphore dosé. L'expérience, que nous rapportons ci-dessous, montre que cette manière d'opérer ne donne pas le résultat désiré.

	THÉORIE	
	pour SeO^2	pour PO^3H^3
Poids d'acide sélénieux utilisé	1,91	
Volume de PH^3		51 cm ³
Précipité recueilli compté en acide sélénieux	0,408	0,415
Acide phosphoreux dosé dans solu- tion par sublimé		0,1023
Acide sélénieux dosé dans la solu- tion	1,494	
Total d'acide sélénieux dosé	1,902	1,91
Acide phosphorique dosé compté en acide phosphoreux après pré- cipitation du sélénium par SO^2		0,184
		0,185

La totalité du sélénium a été précipitée par l'anhydride sulfureux, et dans la solution chaude l'acide phos-

phoreux libre et celui qui a été libéré par le départ du sélénium ont été oxydés par l'acide sulfurique à l'état d'acide phosphorique.

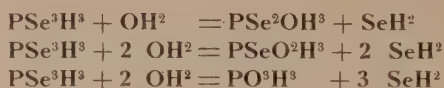
On peut toutefois se faire une idée sur la marche réelle de la réaction en considérant que, dans tous les cas, il y a formation intermédiaire d'acide sélénhydrique, et que, d'autre part, le trouble obtenu dans la liqueur au début de la réaction a une couleur différente du précipité de sélénium recueilli. On peut admettre la formation en premier lieu de phosphure de sélénium :



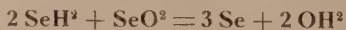
Ce composé sous l'action de l'eau peut donner la réaction suivante :



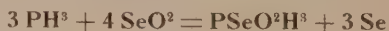
l'acide séléno-phosphoreux pouvant lui-même donner ultérieurement



L'acide sélénhydrique formé réagira sur l'acide sélénieux en excès, ce qui amènera la formation du précipité de sélénium que l'on constate d'après



En combinant ces différentes équations, une partie de la réaction pourra, par exemple, être représentée ainsi :



Pour vérifier ces hypothèses, nous avons préparé, suivant la technique indiquée par MEYER ⁽¹⁾, du triséniure de phosphore dont la couleur rouge-orangé rappelle les précipités observés au début des réactions. Il suffit, pour cela, de chauffer ensemble les deux métalloïdes en proportions convenables dans un gaz inerte, le gaz carbonique par exemple. Le composé obtenu traité par l'eau donne deux gaz : l'acide sélénhydrique et le phosphure d'hydrogène sans trace d'hydrogène. Le rapport des volumes recueillis est d'environ 3 du premier contre 1 du second, ayant recueilli 124 cm³ d'acide sélénhydrique et 45 cm³ de phosphure d'hydrogène.

Enfin, le liquide résultant analysé contient :

Acide phosphorique	0.
Acide phosphoreux dosé par sublimé, exprimé en phosphore.....	0.094
Sélénium.....	0.084
Phosphore total dosé sous forme phosphorique. .	0.138

Cette analyse est tout à fait comparable, quant aux résultats concernant le phosphore en solution sous différentes formes, à celles faites précédemment. Le liquide contient en outre 0 gr. 084 de sélénium qui correspondraient à $0,138 - 0,094 = 0$ gr. 044 de phosphore dissimulé, qui pourrait donc se trouver sous la forme PScO_2H^3 .

Nous n'avons pas poursuivi la recherche de cet acide complexe. Des études sur les séléno-phosphates ont déjà été faites par MUTHMANN et CLEVER ⁽²⁾ et par EPHRAIM et MAJLER ⁽³⁾.

(1) J. MEYER, *Zeit. anorg. Chem.*, t. 30, p. 258, 1902.

(2) MUTHMANN et CLEVER, *Zeit. anorg. Chem.*, t. 13, pp. 191-199, 1897.

(3) EPHRAIM et MAJLER, *Deut. Chem. Gesell.*, t. 43, p. 277, 1910.

De cet exposé, nous retiendrons :

1° Que l'action du phosphure d'hydrogène sur une solution aqueuse d'un excès d'acide sélénieux amène la formation d'un précipité de sélénium, dont le poids se calcule approximativement d'après l'équation :



Le liquide contient, outre l'excès d'acide sélénieux, de l'acide phosphoreux et un acide complexe comprenant du phosphore et du sélénium.

2° Qu'en présence d'acide sélénieux le dosage de l'acide phosphoreux peut être effectué en pesant le calomel résultant de l'oxydation de cet acide par le sublimé en milieu acétique.

3° Qu'enfin la solution d'acide sélénieux à 45 % en poids, utilisée comme réactif sur la cuve à mercure, est susceptible d'absorber 100 fois environ son volume de phosphure d'hydrogène.

CHAPITRE XII

ACTION DE L'ARSENIURE D'HYDROGÈNE SUR L'ACÉTATE DE CADMIUM EN SOLUTION AQUEUSE

Dans une étude générale sur la préparation des arsénures, métalliques, BRUCKL ⁽¹⁾, examinant l'action de l'arséniure d'hydrogène sur les sels de cadmium, nota qu'en solution neutre ou acide il ne se formait aucun précipité, alors qu'en milieu faiblement ammoniacal, on obtenait facilement un arséniure de cadmium de composition As^2Cd^3 , soluble dans l'acide chlorhydrique, et détruit par l'acide azotique avec départ d'arséniure d'hydrogène.

Ce même arséniure métallique a été préparé par GRANGER ⁽²⁾, en faisant passer sur du cadmium chauffé des vapeurs d'arsenic entraînées par un gaz inerte. Cet auteur trouva que ce composé pouvait distiller au rouge sans décomposition, et se déposait alors sous forme de cristaux rougeâtres brillants formés d'octaèdres associés.

Reprenant cette question, nous examinerons d'abord l'action de l'arséniure d'hydrogène sur l'acétate de cadmium en solution très concentrée sur la cuve à mercure, puis le précipité obtenu.

(1) BRUCKL, *Zeit. f. anorg. Chem.*, t. 131, p. 236, 1923.

(2) GRANGER, *C. R.*, t. 138, p. 574, 1904.

1° *Action de l'hydrogène arsénié sur une solution concentrée d'acétate de cadmium, sur la cuve à mercure.* — On met, dans un tube à essai, un volume connu d'une solution d'acétate de cadmium à 45 % en poids, acidulée par une goutte d'acide acétique, de manière à être acide au papier tournesol ; puis, le tube étant rempli de mercure et placé sur la cuve, on y introduit de l'arséniure d'hydrogène jusqu'à ce qu'il n'y ait plus absorption. On constate alors qu'un centimètre cube de la solution absorbe 40 cm³ d'arséniure d'hydrogène, ce qui est en concordance avec l'équation :



Le précipité noir ainsi obtenu est facilement oxydable, ainsi que le montre l'essai suivant :

AsH ³	0 cm ³ 64
O ²	3 cm ³ 32
	3 cm ³ 96

agitée avec du réactif à acétate de cadmium.

Reste après 30 minutes : 2 cm³ 92.

En remettant ce gaz en présence du précipité, il occupe, après 36 heures, un volume égal à 2 cm³ 65.

Cette expérience montre que ce procédé de dosage de l'hydrogène arsénié est imprécis en présence d'oxygène.

2° *Etude du précipité.* — La mise en présence des deux composés s'effectue au moyen du dispositif déjà décrit page 48.

On constate que, dès l'apparition du gaz dans le flacon, la surface du liquide et les parois qui en sont humectées noircissent. Il y a donc réaction rapide, bien que le liquide soit acide au tournesol. Par la suite, la vitesse de réac-

tion devient très faible, mais, si la quantité d'acétate de cadmium est suffisante, il y a absorption totale du gaz et formation d'un précipité noir qui présente de nombreux points brillants. Celui-ci est recueilli sur double filtre taré, et séché en présence d'acide sulfurique ou dans le vide phosphorique. Sa dessiccation peut être terminée dans l'air à l'étuve à 150° sans qu'il y ait oxydation sensible, ainsi que nous le verrons plus loin.

Le précipité sec est noir et ne semble pas cristallisé, même vu au microscope, bien qu'il soit constellé de points miroitants.

Dans les essais rapportés ci-dessous, nous avons fait réagir des volumes mesurés de gaz arsénié sur des quantités connues d'acétate de cadmium dissous dans l'eau. Dans le liquide, après filtration, nous avons dosé le cadmium et l'arsenic, en effectuant la séparation de leurs sulfures par le sulfure d'ammonium. Le cadmium est pesé sous forme d'oxyde après sa mise en solution au moyen d'acide chlorhydrique au 1/2, et sa précipitation par le carbonate de potassium.

L'arsenic, après oxydation du sulfure, est dosé à l'état de pyroarséniate de magnésium.

Le précipité est analysé de la même manière après avoir été oxydé par l'acide azotique concentré et mis en solution :

Expérience I

4 grammes acétate de cadmium contenant : Cd.	1 gr. 67
sont dissous dans 5 cm ³ d'eau.	
On fait réagir 48 cm ³ 5 AsH ³ contenant : As.	0 gr. 1623
Le précipité séché dans le vide phosphorique pèse.	0 gr. 566
Poids théorique, d'après l'équation I	0 gr. 528
soit un excès recueilli de.	6,7 %

Résultats des analyses :

	Cadmium	Arsenic
En solution.....	1 gr. 303	Trace
Dans le précipité.....	0 gr. 354	0 gr. 162
	<u>1 gr. 657</u>	<u>0 gr. 162</u>

Nous retrouvons donc, à 2 % près, les éléments mis en présence. Cependant, leur somme dosée dans le précipité est égale à 0 gr. 516 qui diffère de 0 gr. 05 du poids initial, soit 8,8 %.

Expérience II

2 gr. 538 acétate de cadmium contenant : Cd..	1 gr. 03
sont dissous dans 30 cm ³ d'eau.	
On fait réagir 45 cm ³ 5 AsH ³ renfermant As....	0 gr. 1523
Le précipité séché dans le vide phosphorique	
pèse.....	0 gr. 536
Après 6 heures à l'étuve à 150°, il pèse.....	0 gr. 535
Son poids théorique d'après l'équation I.....	0 gr. 493
diffère de celui recueilli de.....	7,8 %

Résultats des analyses :

	Cadmium	Arsenic
En solution.....	0 gr. 6833	
Dans le précipité.....	0 gr. 341	0 gr. 152
	<u>1 gr. 0243</u>	<u>0 gr. 152</u>
La somme des éléments dosés dans le précipité		0 gr. 493
correspond bien au poids théorique du précipité, mais présente encore, par rapport à celui recueilli, un écart de.....		7,8 %

Voici une analyse d'un précipité résultant d'une autre expérience :

	Cadmium	Arsenic
Prise d'essai.....	0 gr. 510	
Dosé.....	0 gr. 4774 = 0 gr. 3298 + 0 gr. 1476	

Nous constatons encore ici un déficit égal à 6,4 % du poids de la prise d'essai.

Ces déficits, variables dans nos analyses, sont dus très probablement à une oxydation partielle des précipités, qui nous fait trouver des poids supérieurs à ceux attendus, car les résultats ci-dessous indiquent nettement la formule As^2Cd^3 pour le composé obtenu :

	Cd %	As %
Expérience I.	68,7	31,3
Expérience II.	69,2	30,8
Expérience III.	69,1	30,9
Composition théorique pour As^2Cd^3 . . .	69,2	30,8

Nous pouvons donc conclure que l'action de l'arséniure d'hydrogène sur l'acétate de cadmium en solution aqueuse même légèrement acide, se traduit par l'équation :



le précipité noir d'arséniure de cadmium étant assez facilement oxydable.

CONCLUSIONS

1° Dans la première partie de notre travail, nous avons étudié les procédés de caractérisation et de dosage dans l'air de traces de certains gaz (chlore, brome, acide chlorhydrique, acide sulfhydrique, phosphure et arséniure d'hydrogène). Ceci nous a conduit à déterminer les sensibilités, dans diverses conditions expérimentales, de quelques réactifs utilisés, soit sur papier, soit en solution ;

2° Une expérience faite avec l'acide sulfhydrique nous permet de conclure avec REBOUL que l'attaque apparente d'un volume par un gaz varie comme la courbure de cette surface ;

3° L'étude de la réaction entre le sublimé en solution et le phosphure d'hydrogène nous a montré que le dosage de quantités importantes de ce gaz, en présence d'hydrogène ou d'acétylène, se ramène à un dosage acidimétrique. Dans le cas de faibles quantités, cette réaction permet un dosage néphélométrique pratiqué pour des concentrations variant du 1.000^e au 70.000^e ;

4° Les gaz à l'état de traces dans l'air sont soumis, suivant leur nature, à des oxydations ou à des réductions. De là résulte, comme nous l'avons indiqué à propos de l'acide sulfhydrique, et comme l'ont montré

KOHN-ABREST et OGIER dans la recherche de traces d'arséniure d'hydrogène, que, pour être valables, des dosages de ce genre doivent avoir lieu sur place ou tout au moins dans un délai de temps très court;

5° L'examen des courbes de tension de vapeur du phosphore et de l'arséniure d'hydrogène nous avait fait supposer qu'une séparation de ces corps, par distillation fractionnée, pouvait être facilement réalisée vers -150° ; mais l'expérience n'a pas confirmé cette prévision.

La détermination des tensions de vapeur des gaz purs précédemment envisagés, et celles concernant l'acide sulfhydrique, l'ammoniac et le gaz carbonique, nous ont donné des températures d'ébullition conformes à celles généralement admises, sauf pour l'arséniure d'hydrogène pour lequel nous avons trouvé -63° , au lieu de -55° d'après OLSZEWSKI;

6° La comparaison des températures absolues, auxquelles doivent être portés différents corps pour qu'ils aient une même tension de vapeur, montre que ces rapports sont sensiblement constants dans les cas du phosphore et de l'arséniure d'hydrogène, et ceux du soufre et du sélénium d'hydrogène.

Il n'en est plus de même si l'on compare l'un des gaz de la première série à l'ammoniac, ou bien un gaz de la deuxième à l'eau, ou les gaz des deux séries entre eux;

7° Sous l'action de la chaleur, en présence de matières inertes (non poreuses), la décomposition du phosphore d'hydrogène commence dès la température de 350° ; sous l'influence de matières poreuses (gel de silice ou charbon de bois), elle s'effectue à une température moins élevée, voisine de 250° ;

8° L'arséniure d'hydrogène se décompose en hydrogène, arsenic et arséniure d'hydrogène solide dès 250°, en présence de matières non poreuses. Après un temps de chauffe suffisant à 350°, il y a destruction totale du gaz.

Sa décomposition en arsenic et hydrogène, dans les conditions où nous avons opéré, est obtenue vers 600°;

9° L'action de la chaleur sur un mélange de phosphure et d'arséniure d'hydrogène ne peut être utilisée pour une séparation quantitative de ces deux gaz, dans les conditions où nous nous sommes placé ;

10° L'emploi d'une solution d'acide sélénieux sur la cuve à mercure nous a permis de doser l'arséniure et le phosphure d'hydrogène en présence de l'acétylène, et des autres carbures d'hydrogène gazeux ;

11° Une séparation analytique du phosphure d'avec l'arséniure d'hydrogène a été réalisée au moyen d'une solution neutre ou légèrement acide d'acétate du cadmium, qui absorbe le dernier gaz et laisse intact le phosphure d'hydrogène ;

12° Dans les mêmes conditions opératoires, nous avons indiqué une méthode permettant l'analyse d'un mélange gazeux comprenant de l'acide sulfhydrique, du gaz carbonique, de l'arséniure, du phosphure d'hydrogène, et de l'acétylène ;

13° L'étude de la réaction du phosphure d'hydrogène sur un excès d'acide sélénieux en solution aqueuse établit qu'il y a absorption totale du gaz, précipitation de sélénium métallique, formation d'acide phosphoreux et d'un acide complexe du phosphore et du sélénium.

Si l'acide sélénieux est en quantité insuffisante, il y a destruction incomplète du phosphure d'hydrogène et, en outre, production d'acide sélénhydrique ;

14° L'arséniure d'hydrogène réagissant sur une solution neutre ou légèrement acide d'acétate de cadmium est totalement fixé en donnant un précipité noir d'arséniure de cadmium assez facilement oxydable.

Fait au Laboratoire de M. le Professeur LEBEAU,

Faculté de Pharmacie (1925-1928).

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ :

LES PROPRIÉTÉS MAGNÉTIQUES DES CORPS

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 16 Janvier 1929.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,
C. MAURAIN.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,
S. CHARLÉTY.

